



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101448909 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 23

(21) 申请号 200780018341. X

乔治·G·I·穆尔

(22) 申请日 2007. 05. 09

杰伊·F·舒尔茨 理查德·M·弗林

(30) 优先权数据

11/420, 431 2006. 05. 25 US

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 11. 19

(51) Int. Cl.

C09D 127/12 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

C08L 27/12 (2006. 01)

C08K 3/00 (2006. 01)

C07C 59/135 (2006. 01)

C08F 2/00 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/068528 2007. 05. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02007/140091 EN 2007. 12. 06

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(56) 对比文件

CN 1551909 A, 2004. 12. 01,

CN 1551909 A, 2004. 12. 01,

WO 2005003075 A1, 2005. 01. 31,

WO 03087176 A1, 2003. 10. 23,

WO 03087179 A1, 2003. 10. 23,

WO 2006014393 A1, 2006. 02. 09,

(72) 发明人 克劳斯·欣策 迈克尔·尤尔根斯

哈拉尔德·卡斯帕

赫伯特·科尼希斯曼

凯·H·洛哈斯

安德烈亚斯·R·毛雷尔

沃尔那·施韦特费格

蒂尔曼·C·齐普莱斯

路德维希·迈尔

迈克尔·C·达达拉斯

审查员 陈娇

权利要求书 4 页 说明书 24 页

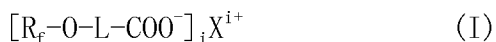
(54) 发明名称

涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种涂料组合物,其包含:(i) 含氟聚合物颗粒的水性分散体,该水性分散体含有不可熔融加工的四氟乙烯聚合物,(ii) 氟化表面活性剂,(iii) 非离子型非氟化表面活性剂以及(iv) 非氟化聚合物,其中所述氟化表面活性剂选自以下通式(I)所表示的氟化羧酸或其盐:
 $[R_f-O-L-COO^-]_i X^{i+}$ (I) 其中 L 表示部分氟化或完全氟化的直链亚烷基或者表示脂族烃基, R_f 表示部分氟化或完全氟化的直链脂族基团,或夹杂一个或多个氧原子的部分氟化或完全氟化的直链脂族基团, X^{i+} 表示化合价为 i 的阳离子,并且 i 为 1、2 或 3。

1. 一种涂料组合物,其包含:(i)含氟聚合物颗粒的水性分散体,该水性分散体含有不可熔融加工的四氟乙烯聚合物,(ii)氟化表面活性剂,(iii)非离子型非氟化表面活性剂以及(iv)非氟化聚合物,其中所述氟化表面活性剂选自以下通式(I)所表示的氟化羧酸或其盐:



其中L表示具有1至6个碳原子的部分氟化的直链亚烷基或者表示具有1至4个碳原子的脂族烃基, R_f 表示部分氟化或完全氟化的直链脂族基团,或夹杂一个或多个氧原子的部分氟化或完全氟化的直链脂族基团, X^{i+} 表示化合价为i的阳离子,并且i为1、2或3。

2. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中基于所述含氟聚合物颗粒的量而言,存在于所述组合物中的所述氟化表面活性剂的量不超过500ppm。

3. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述氟化羧酸或其盐的阴离子的分子量不超过500g/mol。

4. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述通式中的L选自由以下基团组成的组:具有1至6个碳原子和不超过2个氢原子的部分氟化的直链亚烷基,以及具有1至4个碳原子的脂族烃基。

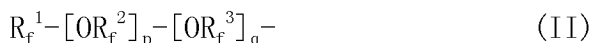
5. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中 R_f 选自由以下基团组成的组:具有1至6个碳原子的全氟化直链脂族基团;夹杂一个或多个氧原子的全氟化直链脂族基团,其氧原子间的亚烷基具有不超过6个碳原子并且其末端烷基具有不超过6个碳原子;具有1至6个碳原子和不超过2个氢原子的部分氟化的直链脂族基团;以及夹杂一个或多个氧原子且具有不超过2个氢原子的部分氟化的直链脂族基团。

6. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述氟化羧酸或其盐在施用给大鼠时,其在施用96小时之后显示出的肾脏回收率为施用量的至少50%,并且其中肾脏半衰期($T_{1/2}$)不超过30小时。

7. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述氟化羧酸或其盐选自其中任何氟化脂族部分都具有不超过3个碳原子的氟化羧酸或其盐。

8. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中L选自由以下基团组成的组: $-\text{CFH}-(\text{CF}_2)_h-$,其中h为0、1、2、3、4或5; $-\text{CF}_2-\text{CFH}-(\text{CF}_2)_d-$,其中d为0、1、2、3或4; $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_h-$,其中h为1、2、3或4;以及 $-(\text{CH}_2)_c-$,其中c为1、2、3或4。

9. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中 R_f 对应于以下化学式:



其中 R_f^1 为具有1至6个碳原子的全氟化直链脂族基团, R_f^2 和 R_f^3 分别独立地表示具有1、2、3或4个碳原子的全氟化直链亚烷基,p和q分别独立地表示0至4的值,并且其中p和q之和至少为1。

10. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中 R_f 对应于以下化学式:



其中t为0或1, R_f^7 表示部分氟化或完全氟化的直链脂族基团,其可任选地夹杂一个或多个氧原子。

11. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中 R_f 对应于以下化学式:



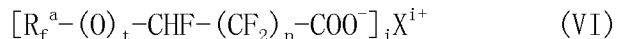
其中 a 为 1 至 6 的整数, R_f^8 为具有 1、2、3 或 4 个碳原子的部分氟化的直链脂族基团, 或者为具有 1、2、3 或 4 个碳原子的全氟化直链脂族基团。

12. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中 R_f 对应于以下化学式:



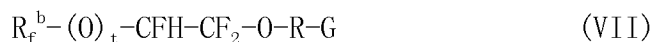
其中 b 为 1 至 6 的整数, 并且 R_f^9 为具有 1、2、3 或 4 个碳原子的部分氟化的直链脂族基团, 或者为具有 1、2、3 或 4 个碳原子的完全氟化的直链脂族基团。

13. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中所述氟化羧酸对应于以下化学式:



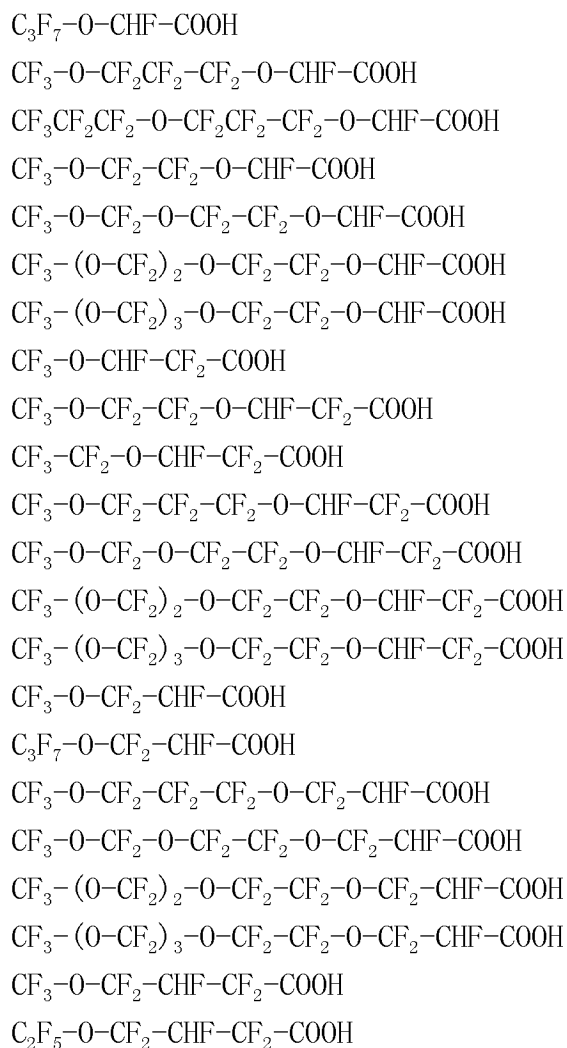
其中 R_f^a 表示部分氟化或完全氟化的直链脂族基团, 其可任选地夹杂一个或多个氧原子, t 为 0 或 1, n 为 0 或 1, X^{i+} 表示化合价为 i 的阳离子, 并且 i 为 1、2 或 3, 条件是当 t 为 0 时, R_f^a 含有至少一个醚氧原子。

14. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中所述氟化羧酸对应以下化学式:



其中 R_f^b 表示部分氟化或完全氟化的直链脂族基团, 其可任选地夹杂一个或多个氧原子, R 为具有 1 至 4 个碳原子的脂族烃基, G 表示羧酸或其盐, t 为 0 或 1。

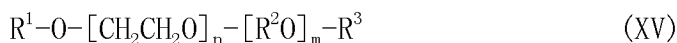
15. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中所述氟化羧酸或其盐选自以下化合物组成的组:



$C_3F_7-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$
 $CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$
 $CF_3-O-CF_2-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$
 $CF_3-(O-CF_2)_2-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$
 $CF_3-(O-CF_2)_3-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$
 $CF_3-O-CHF-CF_2-O-CH_2-COOH$
 $CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-O-CH_2-COOH$
 $C_3F_7-O-CHF-CF_2-O-CH_2-COOH$
 $C_3F_7-O-CHF-CF_2-O-CH_2-CH_2-COOH$
 $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-OCH_2COOH$
 $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-OCH_2COOH$
 $C_3F_7-O-CF_2-CHF-CF_2-OCH_2COOH$
 $CF_3-CHF-CF_2-O-CH_2COOH$
 $C_3F_7-CF_2-CHF-CF_2-OCH_2-COOH$
 $CF_3-O-CF_2-CF_2-O-CH_2-COOH$
 $CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CF_2-CF_2-O-CH_2-COOH$
 $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-O-CH_2-COOH$
 $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-O-CH_2-CH_2-COOH$
 $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CF_2-OCH_2COOH$
 $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CF_2-CF_2-OCH_2COOH$
 $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-CF_2-OCH_2COOH$
 $C_4F_9-O-CH_2-COOH$
 $C_4F_9-O-CH_2-CH_2-COOH$
 $C_3F_7-O-CH_2COOH$
 $C_6F_{13}-OCH_2-COOH$

以及以上所有氟化羧酸中任何一种的盐。

16. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述非离子型非氟化表面活性剂对应于以下化学式:



其中 R^1 表示具有至少 8 个碳原子的芳族烃基或脂族烃基, R^2 表示具有 3 个碳原子的亚烷基, R^3 表示氢或 C_1-C_3 烷基, n 的值为 0 至 40, m 的值为 0 至 40, 并且 $n+m$ 之和至少为 2。

17. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物中包含的所述非离子型非氟化表面活性剂的量为所述涂料组合物中含氟聚合物颗粒的总重量的 0.5 至 15 重量%。

18. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述含氟聚合物颗粒包含不可熔融加工的四氟乙烯聚合物的核壳颗粒,其中所述壳含有由四氟乙烯和部分氟化共聚单体或非氟化共聚单体形成的共聚物。

19. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物,其还包含可熔融加工的含氟聚合物。

20. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述非氟化聚合物选自以下物质组成的组:硅氧烷树脂;聚砜;聚酰胺;聚酰胺酸及其盐;聚酰胺-酰亚胺;聚酰亚胺;丙烯酸类

聚合物；甲基丙烯酸类聚合物；聚硫化物；醇酸树脂、聚氯乙烯、聚丁二烯、硝化纤维、脲醛树脂、聚氨酯、聚碳酸酯和乙烯基环状缩醛以及它们的混合物。

21. 根据权利要求 20 所述的涂料组合物,其中所述聚酰胺选自脂族聚酰胺和脂环族聚酰胺。

22. 根据权利要求 20 所述的涂料组合物,其中所述聚酰亚胺为聚双马来酰亚胺。

23. 根据权利要求 20 所述的涂料组合物,其中所述聚硫化物为聚亚芳基硫醚。

24. 根据权利要求 23 所述的涂料组合物,其中所述聚亚芳基硫醚为聚苯硫醚。

25. 一种涂覆基底的方法,其包括:使用如权利要求 1 中任一项所限定的涂料组合物进行涂覆。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述基底为金属基底,所述金属基底选自铝或钢。

27. 一种基底,其包括可通过权利要求 25 中所述的方法获得的涂层。

涂料组合物

[0001] 本发明涉及涂料组合物,该涂料组合物包含 (i) 不可熔融加工的四氟乙烯聚合物和 (ii) 氟化表面活性剂。本发明还涉及涂覆基底的方法,特别是用此类涂料组合物涂覆金属基底的方法。本发明另外涉及可通过该方法获得的基底。

[0002] 四氟乙烯 (TFE) 聚合物以其卓越的耐热性、耐化学品性、耐腐蚀性和防黏性而著称。由于具有这些性质,所以 TFE 聚合物广泛应用于各种应用中,包括用于金属基底(例如炊具,包括进行蒸煮、烘烤和煎炸的制品)上的所谓不黏涂层中。

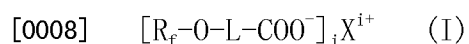
[0003] 一般来讲,这些涂料组合物还包含非氟化聚合物,以优化涂层的一种或多种性质,包括(例如)对基底的黏结性、涂层外观、抗擦伤性和/或涂层韧性。此类涂层体系的例子可见于(例如)EP894541、EP1614731、W002/14065、美国专利 5,160,791、美国专利 5,230,961、美国专利 5,223,343、美国专利 5,168,107 和美国专利 5,168,013。另外,基底(例如金属和玻璃)上的防黏涂层通常具有两层或更多层(但也可构想到单层的情况),由此层与层之间的非氟化聚合物的性质和量可能会各不相同。

[0004] 涂料组合物中的 TFE 聚合物通常为聚合物的水性分散体。一般来讲,此类水性分散体是在氟化表面活性剂存在的条件下,通过乳液聚合而获得的。很多情况下,氟化表面活性剂为某种全氟链烷酸或其盐,这是因为此类表面活性剂可提供优异的聚合性质,并且使所得的分散体具有所需的胶体稳定性以及剪切稳定性,当向分散体中另外加入非离子型非氟化表面活性剂时尤其是如此。

[0005] 然而,已知具有 8 个或更多个碳原子的全氟链烷酸很难从生物有机体内消除,因而具有生物累积性。虽然已知可通过将全氟链烷酸及其盐从含氟聚合物分散体中移除(例如,让分散体与阴离子交换树脂接触),来降低其在分散体中的含量,但是在分散体中仍然会有残留的全氟链烷酸及其盐。这仍然不是期望的结果,当其中配制有含氟聚合物分散体的涂料组合物被用于涂覆炊具时尤其是如此。

[0006] 因此,期望找到替代的氟化羧酸,该替代的氟化羧酸可在 TFE 的乳液聚合中用作氟化表面活性剂,并且优选的是,该替代的氟化羧酸可采用方便而且节省成本的方法从所得的水性分散体中进行回收。有利地是,与具有 8 个或更多个碳原子的全氟链烷酸相比,该替代的氟化羧酸显示出更低的生物累积性,以使得无论在含氟聚合物分散体中的氟化羧酸的残留量如何,使用该分散体制配的任何涂料组合物都将具有得到改善的环境友好度。

[0007] 根据本发明,提供了一种涂料组合物,其包含:(i) 含氟聚合物颗粒的水性分散体,该水性分散体含有不可熔融加工的四氟乙烯聚合物,(ii) 氟化表面活性剂,(iii) 非离子型非氟化表面活性剂以及 (iv) 非氟化聚合物,其中所述氟化表面活性剂选自以下通式 (I) 所表示的氟化羧酸或其盐:



[0009] 其中 L 表示部分氟化或完全氟化的直链亚烷基或者表示脂族烃基, R_f 表示部分氟化或完全氟化的直链脂肪烃基,或夹杂一个或多个氧原子的部分氟化或完全氟化的直链脂肪烃基, X^{i+} 表示化合价为 i 的阳离子,并且 i 为 1、2 或 3。

[0010] 已经发现的是,与具有 8 个或更多个碳原子的全氟链烷酸相比,根据上述通式 (I)

的氟化羧酸和其盐可以更迅速地生物有机体（尤其是大鼠）内消除。此外，已经发现的是，这些表面活性剂可用于 TFE 乳液聚合反应中，以制备不可熔融加工的 TFE 聚合物的水性分散体。还发现所得的分散体具有良好的胶体稳定性以及良好的剪切稳定性。因此，已发现所得的分散体可容易地进行配制，以产生用于涂覆基底（特别是金属基底）的涂料组合物，例如用于涂覆炊具的涂料组合物。所得的涂层一般具有优异的防黏性质，可很好地黏合在基底上，并且通常具有期望的抗擦伤性和韧性。

[0011] 另一方面，本发明提供了一种方法，其中用上述涂料组合物涂覆基底。又一方面，本发明提供了涂覆有上述涂料组合物的基底。

[0012] 术语“不可熔融加工”指 TFE 均聚物或共聚物的熔融黏度很高，以至于无法使用传统的熔融加工设备来处理 TFE 聚合物。一般来讲，这意味着熔融黏度为至少 10^{10} 帕·秒。

[0013] 氟化羧酸

[0014] 为了方便起见，术语“氟化羧酸”在下文中用于表示游离酸及其盐。用于本发明工艺中的氟化羧酸对应上述化学式 (I)。一般来讲，氟化羧酸将是一类低分子量化合物，例如其阴离子部分的分子量不超过 1000g/mol 、通常不超过 600g/mol 的化合物，并且在具体的实施例中，氟化羧酸的阴离子可具有不超过 500g/mol 的分子量。

[0015] 尤其优选的氟化羧酸是这样的氟化羧酸：经实施例所述的方法测试，在对大鼠施用该氟化羧酸经肾消除 96 小时后所显示出的回收率为施用量的至少 45%、（例如）至少 50%，以及其在大鼠体内的肾脏消除半衰期不超过 35 小时、（例如）不超过 30 小时。一般来讲，其中每个氟化脂肪族部分均具有不超过 3 个碳原子的氟化羧酸化合物可以达到上述肾回收率和半衰期条件。因此，优选的化合物是其中任何氟化亚烷基均具有不超过 3 个碳原子、以及其中化合物的氟化烷基具有不超过 3 个碳原子的那些化合物。

[0016] 在上述化学式 (I) 中，L 表示连接基团。在一个实施例中，连接基团可以是部分氟化或完全氟化的直链亚烷基。完全氟化的亚烷基包括仅由碳和氟原子构成的亚烷基，而部分氟化的亚烷基可能另外含有氢原子。一般来讲，部分氟化的亚烷基不应含有超过 2 个氢原子，以使其高度氟化，并且为非调聚 (non-telogenic) 的，或者至少具有最微弱的调聚效果。完全氟化的亚烷基的例子包括具有 1 至 6 个碳原子的全氟化直链亚烷基，例如具有 1、2、3、4 或 5 个碳原子的全氟化直链亚烷基。

[0017] 部分氟化的直链亚烷基的例子包括具有 1 至 6 个碳原子的那些基团。在一个具体实施例中，部分氟化的直链亚烷基连接基团具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子，并且仅有 1 或 2 个氢原子。当部分氟化的亚烷基具有 2 个氢原子时，这两个氢原子可以连接至相同的碳原子上，或者可以连接至不同的碳原子上。当它们连接至不同的碳原子上时，此类碳原子互可以相邻或不相邻。另外，在一个具体实施例中，具有 1 或 2 个氢原子的碳原子可以邻近与连接基团相连的醚氧原子，或者邻近与连接基团的另一端相连的羧基。

[0018] 在又一个实施例中，连接基团 L 为脂族烃基。脂族烃基的例子包括直链、支链或环状的脂族基团。脂族基团的具体例子包括具有 1 至 4 个碳原子的直链或支链亚烷基，如（例如）亚甲基或亚乙基。

[0019] 连接基团 L 的具体例子可以选自下述基团：

[0020] $-(\text{CF}_2)_g-$ 其中 g 为 1、2、3、4、5 或 6；

[0021] $-\text{CFH}-(\text{CF}_2)_h-$ 其中 h 为 0、1、2、3、4 或 5；

[0022] $-\text{CF}_2-\text{CFH}-(\text{CF}_2)_d-$ 其中 d 为 0、1、2、3 或 4；

[0023] $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_h-$ 其中 h 为 1、2、3 或 4；

[0024] $-(\text{CH}_2)_c-$ 其中 c 为 1、2、3 或 4；

[0025] 在上述例子中,连接基团化学式的左侧为连接基团连接至化学式 (I) 中的醚氧的位点。

[0026] 化学式 (I) 中的 R_f 基团表示部分氟化或完全氟化的直链脂族基团,或夹杂一个或多个氧原子的部分或完全氟化的直链脂族基团。在一个实施例中, R_f 为具有 1 至 6 个碳原子、优选地具有 1、2、3 或 4 个碳原子的全氟化直链脂族基团。根据另一个实施例, R_f 为夹杂一个或多个氧原子的全氟化直链脂族基团,其中氧原子间的亚烷基具有不超过 4 个或 6 个的碳原子,例如 3 个或更少碳原子,并且其中末端烷基具有不超过 4 或 6 个碳原子,例如 3 个或更少碳原子。根据又一个实施例, R_f 为具有 1 至 6 个碳原子、并且具有不超过 2 个氢原子的部分氟化的直链脂族基团,或者为夹杂一个或多个氧原子、并且具有不超过 2 个氢原子的部分氟化的直链脂族基团。在后一个实施例中,通常优选的是,任何全氟化亚烷基部分都具有不超过 4 个或 6 个碳原子,并且同样优选的是,任何末端全氟化烷基应具有不超过 6 个碳原子,例如不超过 4 个碳原子。部分氟化的脂族基团 R_f 的具体例子为 $\text{CF}_3\text{CFH}-$ 。

[0027] 在具体实施例中, R_f 可对应以下化学式：

[0028] $R_f^1-[\text{OR}_f^2]_p-[\text{OR}_f^3]_q-$ (II)

[0029] 其中 R_f^1 为具有 1 至 6 个碳原子 (例如 3 个或更少) 的全氟化直链脂族基团, R_f^2 和 R_f^3 分别独立地表示具有 1、2、3 或 4 个碳原子的全氟化直链亚烷基,并且 p 和 q 分别独立地表示 0 至 4 的值,其中 p、q 之和至少为 1。

[0030] 在另一个实施例中, R_f 可对应以下化学式：

[0031] $R_f^7-(\text{O})_t-\text{CFH}-\text{CF}_2-$ (III)

[0032] 其中 t 为 0 或 1, R_f^7 表示部分氟化或完全氟化的直链脂族基团,其可任选地夹杂一个或多个氧原子。通常 R_f^7 不包含具有超过 4 个或 6 个碳原子的全氟化脂族部分。例如,在一个实施例中, R_f^7 为具有 1 至 6 个碳原子的全氟化直链脂族基团。在另一个实施中, R_f^7 为对应上述化学式 (II) 的基团。

[0033] 在又一个实施例中, R_f 可对应以下化学式：

[0034] $R_f^8-(\text{OCF}_2)_a-$ (IV)

[0035] 其中 a 为 1 至 6 的整数, R_f^8 为具有 1、2、3 或 4 个碳原子的部分氟化的直链脂族基团,或者为具有 1、2、3 或 4 个碳原子的完全氟化的直链脂族基团。当 R_f^8 为部分氟化的脂族基团时,碳原子数优选地在 1 至 6 之间,并且在部分氟化的脂族基团中氢原子数优选地为 1 或 2。

[0036] 在又一个实施例中, R_f 可对应以下化学式：

[0037] $R_f^9-\text{O}-(\text{CF}_2)_b-$ (V)

[0038] 其中 b 为 1 至 6 的整数,优选地为 1、2、3 或 4,并且 R_f^9 为具有 1、2、3 或 4 个碳原子的部分氟化的直链脂族基团,或者为具有 1、2、3 或 4 个碳原子的完全氟化的直链脂族基团。当 R_f^9 为部分氟化的脂族基团时,碳原子数优选地为 1 至 6 之间,并且在部分氟化的脂族基团中氢原子数优选地为 1 或 2。

[0039] 在本发明的具体实施例中,氟化羧酸对应以下化学式：

[0040] $[R_f^a-(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO-]_iX^{i+}$ (VI)

[0041] 其中 R_f^a 表示部分氟化或完全氟化的直链脂族基团,其可任选地夹杂一个或多个氧原子,t 为 0 或 1,n 为 0 或 1, X^{i+} 表示化合价为 i 的阳离子,并且 i 为 1、2 或 3,条件是当 t 为 0 时, R_f^a 含有至少一个醚氧原子。

[0042] 在此实施例的具体方面, R_f^a 可选自由以下基团组成的组:具有 1 至 6 个碳原子(优选地具有 1 至 4 个碳原子)的全氟化直链脂族基团;化学式为 $R_f^1-[OR_f^2]_p-[OR_f^3]_q-$ 的全氟化基团,其中 R_f^1 为具有 1 至 6 个碳原子(优选地具有 1 至 4 个碳原子)的全氟化直链脂族基团, R_f^2 和 R_f^3 分别独立地表示具有 1、2、3 或 4 个碳原子的全氟化直链亚烷基,p 和 q 分别独立地表示 0 至 4 的值,并且其中 p、q 之和至少为 1;以及化学式为 $R_f^4-[OR_f^5]_k-[OR_f^6]_m-O-CF_2-$ 的全氟化基团,其中 R_f^4 为具有 1 至 6 个碳原子(优选地具有 1 至 4 个碳原子)的全氟化直链脂族基团, R_f^5 和 R_f^6 分别独立地表示具有 1、2、3 或 4 个碳原子的全氟化直链亚烷基,k 和 m 分别独立地表示 0 至 4 的值。

[0043] 化学式 (VI) 所示的氟化羧酸可得自以下通式所示的氟化烯烃:

[0044] $R_f^a-(O)_t-CF=CF_2$ (VIa)

[0045] 其中 R_f^a 和 t 的定义同上。根据化学式 (VIa) 的化合物在本领域中是众所周知的,并且包括氟化烯烃(例如全氟化烷基乙烯基化合物)、乙烯基醚(特别是全氟乙烯基醚)和烯丙基醚(特别是全氟化烯丙基醚)。

[0046] 根据化学式 (VI) (其中 n 为 0) 的氟化羧酸可通过将化学式 (VIa) 所示的氟化烯烃与碱进行反应来制备。该反应一般在水性介质中进行。可添加有机溶剂以改善氟化烯烃的溶解度。有机溶剂的例子包括甘醇二甲醚、四氢呋喃 (THF) 和乙腈。除此之外或选择性是,可使用相转移催化剂。可使用(例如)氨、碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物作为碱。在不受任何理论约束的情况下,据信在使用氨作为碱时,该反应按下述顺序进行:

[0047] $R_f-(O)_t-CF=CF_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow R_f-(O)_t-CHF-COONH_4 + NH_4F$

[0048] 该反应通常在 0 至 200°C 之间(例如在 20-150°C 之间)、以及约 1 巴到最大约 20 巴的压力下进行。为了进一步纯化,可将所获得的盐以游离酸的形式进行蒸馏,或者首先将酸转化成酯衍生物,然后蒸馏酯衍生物,再对酯进行水解以获得经纯化的酸或其盐。

[0049] 化学式 (VI) (其中 n 为 0) 所示的氟化羧酸还可通过下述方式制备:将化学式 (VIa) 所示的氟化烯烃与羟基醇在碱性介质中反应,然后在酸性条件下分解所得的醚,从而形成相应的羧酸。适用的羟基醇包括脂肪醇,例如具有 1 至 4 个碳原子的低级链烷醇。具体的例子包括甲醇、乙醇和丁醇(包括叔丁醇)。氟化烯烃与醇在碱性介质中的反应可以按照“Furin et al., Bull Korean Chem. Soc. 20, 220 (1999)”中所述的方式进行。该反应的反应产物为氟化烯烃的醚衍生物。如“D. C. England, J. Org. Chem. 49, 4007 (1984)”中所述的那样,所得的醚可在酸性条件下分解,以生成相应的羧酸或其盐。

[0050] 为制备化学式 (VI) (其中 n 为 1) 所示的氟化羧酸,可将化学式 (VIa) 所示的氟化烯烃与甲醇进行自由基反应,然后将所得的反应产物进行氧化。通常使用自由基引发剂进行自由基反应,该自由基引发剂为通常用于自由基聚合反应中的那些。适用的自由基引发剂的例子包括过硫酸盐,如(例如)过硫酸铵。氟化羧酸与醇的自由基反应的详细条件可见于“S. V. Sokolov et al., Zh. Vses. Khim. Obshch. 24, 656 (1979)”。可使用氧化剂将所得的氟化烯烃的醇衍生物化学氧化为相应的羧酸。氧化剂的例子包括(例如)高锰酸钾、氧化

铬(VI)、 RuO_4 或 OsO_4 (可任选地存在 NaOCl)、硝酸 / 铁催化剂、四氧化二氮。通常,该氧化反应在酸性或碱性条件下、在 10 至 100°C 之间的温度下进行。除化学氧化之外,还可以采用电化学氧化。

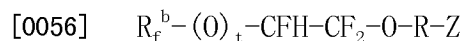
[0051] 在另一个实施例中,氟化羧酸对应以下化学式:



[0053] 其中 R_f^b 表示部分氟化或完全氟化的直链脂族基团,其可任选地夹杂一个或多个氧原子,R 为脂族烃基,G 表示羧酸或其盐,t 为 0 或 1。R 的具体例子包括亚甲基或亚乙基。

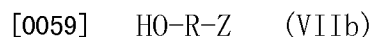
[0054] 在此实施例的具体方面, R_f^b 选自由以下基团组成的组:具有 1 至 6 个碳原子(优选地具有 1 至 4 个碳原子)的全氟化直链脂族基团;化学式为 $\text{R}_f^1-[\text{OR}_f^2]_p-[\text{OR}_f^3]_q-$ 的全氟化基团,其中 R_f^1 为具有 1 至 6 个碳原子(优选地具有 1 至 4 个碳原子)的全氟化直链脂族基团, R_f^2 和 R_f^3 分别独立地表示具有 1、2、3 或 4 个碳原子的全氟化直链亚烷基,p 和 q 分别独立地表示 0 至 4 的值,并且其中 p、q 之和至少为 1;以及化学式为 $\text{R}_f^4-[\text{OR}_f^5]_k-[\text{OR}_f^6]_m-\text{O}-\text{CF}_2-$ 的全氟化基团,其中 R_f^4 为具有 1 至 6 个碳原子(优选地具有 1 至 4 个碳原子)的全氟化直链脂族基团, R_f^5 和 R_f^6 分别独立地表示具有 1、2、3 或 4 个碳原子的全氟化直链亚烷基,k 和 m 分别独立地表示 0 至 4 的值。

[0055] 可通过制备化学式 (VIIa) 所示的中间产物来制备化学式 (VII) 所示的氟化羧酸:



[0057] 其中 R_f^b 、t 和 R 与以上所定义的相同。Z 表示羧酸酯或羧基酰胺。

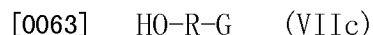
[0058] 化学式 (VIIa) 所示的中间化合物可通过使通式 (VIa) 所示的氟化烯烃与以下化学式所示的有机化合物进行反应来制备,所述化学式为:



[0060] 其中 Z 和 R 的定义同上。根据化学式 (VIIb) 的化合物在本领域中是众所周知的并且 / 或者可商购获得。化合物 (VIa) 与化合物 (VIIb) 的反应通常在碱存在的情况下进行,但也可以在酸性或中性条件下进行该反应。适用的碱包括碳酸盐(例如碳酸钾、碳酸钠和碳酸锂)、氢氧化物、醇化物等。碱的用量可在较大范围内变化。例如可采用催化量。通常,以化学式 (VIIb) 所示的反应物的量计,碱的用量可为约至少 1 或 2 重量%。在具体实施例中,碱的量最多可以为化学式 (VIIb) 所示的反应物的摩尔量的 2 倍。该反应通常在非质子溶剂中进行,所述溶剂例如为四氢呋喃、乙腈、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚等。其它适用的非质子溶剂公开于 DE3828063 中。该反应通常在 0 至 200°C 之间的温度(例如 10 至 150°C) 下进行。该反应通常在常压(1 巴)或最大 20 巴的压力下进行。反应完成后,可通过蒸馏对所得的化合物进行分离和纯化。

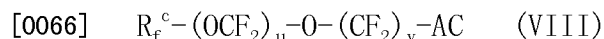
[0061] 通过水解上述化学式 (VIIa) 所示的中间化合物,可容易地制备化学式 (VII) 所示的氟化羧酸。在上述化学式 (VIIa) 中,Z 表示羧酸酯或羧基酰胺。通常使用羧酸酯。在一个实施例中,该酯可以是脂肪族酯,如烷基酯,其中烷基中碳原子数为 1 至 4。中间化合物的水解反应可在酸性或碱性条件下进行,并且通常在中间化合物的酸性或碱性醇溶液中进行。作为另外一种选择,中间化合物还可在其它与水互溶的有机溶剂(例如酮、醚等)的酸性或碱性溶液中发生水解。通常使用碱性醇溶液,如(例如)含有碱金属氢氧化物作为碱的甲醇或乙醇溶液。通常,水解在室温下进行,但是也可采用(例如)高至溶液的沸点的高温。

[0062] 作为另外一种选择,可通过将上述化学式 (VIa) 所示的氟化烯烃与羟基取代的羧酸或其盐反应,来制备氟化表面活性剂。所以,根据此实施例,将化学式 (VIa) 所示的氟化烯烃与以下化学式所示的化合物反应:

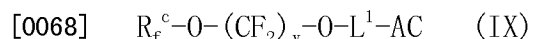


[0064] 其中 G 为羧酸基团或其盐,并且 R 的定义同上。化学式 (VIa) 所示的氟化烯烃与羟基化合物或化学式 (VIIc) 所示的化合物进行的反应可在上述的该氟化烯烃与化学式 (VIIb) 所示的化合物的反应相同的条件下进行。

[0065] 在又一个实施例中,氟化羧酸对应以下化学式之一:



[0067] 其中 u 为 1 至 6 的整数, v 为 1 至 6 的整数, R_f° 表示具有 1、2、3 或 4 个碳原子的全氟化直链脂族基团,并且 AC 表示羧酸基团或其盐;和

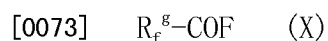


[0069] 其中 y 的值为 1、2、3、4、5 或 6, L^1 表示具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的全氟化直链亚烷基,或具有 1 至 6 个碳原子和 1 或 2 个氢原子的部分氟化直链亚烷基, R_f° 与上述化学式 (VIII) 中的定义相同,并且 AC 表示羧酸基团或其盐。 L^1 的具体例子包括化学式 $-\text{CFH}-$ 所示的基团。化学式 (IX) 的具体化合物包括其中 R_f° 表示 $\text{CF}_3\text{CFH}-$ 的那些化合物。如 JOC 34, 1841 (1969) 中所述,此类基团可在质子性物质存在的条件下,对 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOX}$ (X 为阳离子) 基团进行脱羧后获得。

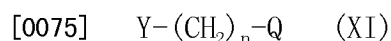
[0070] 化学式 (VIII) 所示的氟化羧酸可从 Anles Ltd. (St. Petersburg, 俄罗斯) 商购获得。这些化合物可采用 (例如) Ershov 和 Popova 在 Fluorine Notes 4 (11), 2002 中所述的方法进行制备。另外,这些氟化羧酸通常在通过对六氟丙烯进行直接氧化而制备六氟环氧丙烷时形成为副产物。

[0071] 如美国专利 6, 255, 536 所述,根据化学式 (IX) 的氟化羧酸可衍生自在制备氟化乙烯基醚时也使用的反应物。

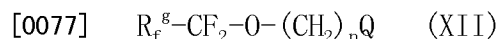
[0072] 在另一个实施例中,化学式 (X) 所示的酰基氟与诸如 KF 或 CsF 之类的金属氟化物反应:



[0074] 其中 R_f^g 为部分氟化或全氟化的直链脂肪链,其可任选地夹杂一个或多个氧原子。此反应会生成烷氧化物,其可以进一步与化学式 (XI) 所示的羧酸衍生物反应:

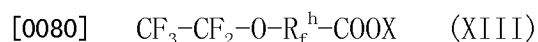


[0076] 其中 Y 表示离去基团 (如碘、溴、氯、甲磺酰基、甲苯磺酰基), n 为 1 至 3 的整数, Q 表示羧酸基团或低级烷基酯。该反应会生成化学式 (XII) 所示的氟化羧酸衍生物:



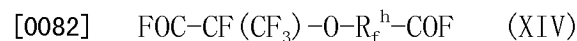
[0078] 其中 R_f^g 、n 和 Q 的含义同上。通过皂化可获得相应的盐。

[0079] 在又一个实施例中,氟化羧酸对应化学式 (XIII):



[0081] 其中 R_f^h 表示具有 1 至 8 个碳原子的部分氟化或完全氟化的直链碳链,其可任选地夹杂一个或多个氧原子,例如具有 1 至 6 个碳原子 (例如 1、2、3 或 4 个碳原子) 的全氟化直链脂族基团,并且 X 为一价阳离子。此化学式所示的化合物可通过在 (例如) 五氟化铯

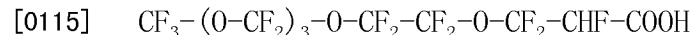
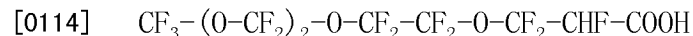
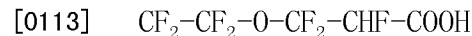
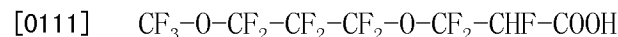
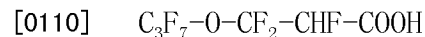
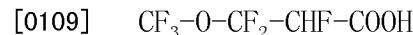
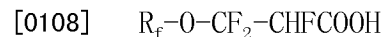
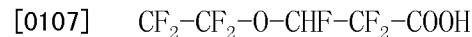
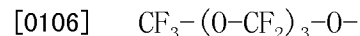
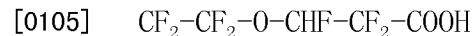
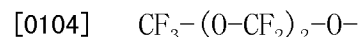
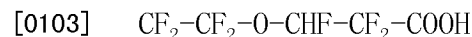
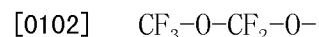
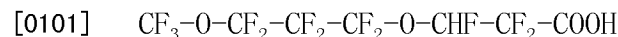
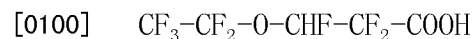
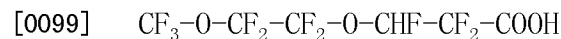
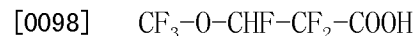
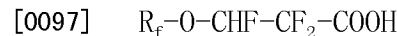
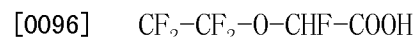
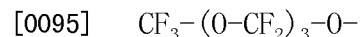
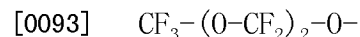
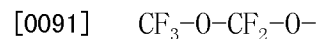
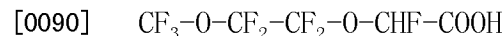
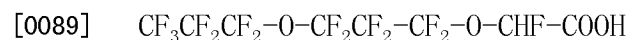
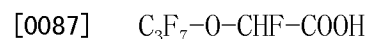
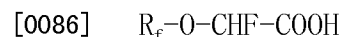
存在的条件下,转化化学式 (XIV) 所示的二酰基二氟 (diacid difluoride) 而制得。



[0083] 此转化反应可根据美国专利 3, 555, 100 中所述的方法在高温条件下进行,从而优选地引起第二个 COF 基团的脱羰反应。可使用熟知的方法将所得的单酰基氟转化成相应的盐。

[0084] 具有 $\text{-O-CF}_2\text{-COOX}$ 基团的氟化羧酸可从相应的乙烯基醚 $\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 获得。根据美国专利 4, 987, 254, 乙烯基醚与氧的反应会生成带有 $\text{-O-CF}_2\text{COF}$ 基团的酰基氟,该酰基氟可以容易地被转化为相应的酸或盐。

[0085] 根据化学式 (I) 的具体例子包括:



- [0116] $R_f-O-CF_2-CHF-CF_2COOH$
- [0117] $CF_3-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$
- [0118] $C_2F_5-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$
- [0119] $C_3F_7-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$
- [0120] $CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$
- [0121] CF_3-O-CF_2-O-
- [0122] $CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$
- [0123] $CF_3-(O-CF_2)_2-O-$
- [0124] $CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$
- [0125] $CF_3-(O-CF_2)_3-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$
- [0126] $R_f-(O)_m-CHF-CF_2-O-(CH_2)_n-COOH$ $n = 1, 2$ 或 3 ; $m = 0$ 或 1
- [0127] $CF_3-O-CHF-CF_2-O-CH_2-COOH$
- [0128] $CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-O-CH_2-COOH$
- [0129] $C_3F_7-O-CHF-CF_2-O-CH_2-COOH$
- [0130] $C_3F_7-O-CHF-CF_2-O-CH_2-CH_2-COOH$
- [0131] $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-OCH_2COOH$
- [0132] $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-OCH_2COOH$
- [0133] $C_3F_7-O-CF_2-CHF-CF_2-OCH_2COOH$
- [0134] $CF_3-CHF-CF_2-O-CH_2COOH$
- [0135] $C_3F_7-CF_2-CHF-CF_2-OCH_2-COOH$
- [0136] $CF_3-O-CF_2-CF_2-O-CH_2-COOH$
- [0137] $CF_3-O-CF_2CF_2-CF_2-O-CF_2-CF_2-O-CH_2-COOH$
- [0138] $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-O-CH_2-COOH$
- [0139] $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-O-CH_2-CH_2-COOH$
- [0140] $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CF_2-OCH_2COOH$
- [0141] $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CF_2-CF_2-OCH_2COOH$
- [0142] $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-CF_2-OCH_2COOH$
- [0143] $C_4F_9-O-CH_2-COOH$
- [0144] $C_4F_9-O-CH_2-CH_2-COOH$
- [0145] $C_3F_7-O-CH_2COOH$
- [0146] $C_6F_{13}-OCH_2-COOH$
- [0147] $R_f-O-CF_2-CF_2-COOH$
- [0148] $CF_3-O-CF_2-CF_2-COOH$
- [0149] $C_2F_5-O-CF_2-CF_2-COOH$
- [0150] $C_3F_7-O-CF_2-CF_2-COOH$
- [0151] $C_4F_9-O-CF_2-CF_2-COOH$
- [0152] $R_f-(O-CF_2)_u-O-CF_2-COOH$ 其中 u 定义同上
- [0153] $CF_3-(O-CF_2)_3-O-CF_2-COOH$
- [0154] $CF_3-(O-CF_2)_2-O-CF_2-COOH$

- [0155] $\text{CF}_3-(\text{O}-\text{CF}_2)_1-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOH}$
- [0156] $\text{R}_f-(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_k-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOH}$ 其中 k 为 1、2 或 3
- [0157] $\text{CF}_3-(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_1-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOH}$
- [0158] $\text{C}_2\text{F}_5-(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_1-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOH}$
- [0159] $\text{C}_3\text{F}_7-(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_1-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOH}$
- [0160] $\text{C}_4\text{F}_9-(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_1-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOH}$
- [0161] $\text{C}_2\text{F}_5-(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOH}$
- [0162] $\text{CF}_3-(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOH}$
- [0163] $\text{C}_3\text{F}_7-(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOH}$
- [0164] $\text{C}_4\text{F}_9-(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOH}$
- [0165] $\text{R}_f-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOH}$
- [0166] $\text{C}_3\text{F}_7-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOH}$
- [0167] $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOH}$
- [0168] $\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{COOH}$ 其中 n 为 1、2、3、4、5 或 6 的整数
- [0169] $\text{CF}_3\text{CFH}-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{COOH}$
- [0170] $\text{CF}_3\text{CFH}-\text{O}-(\text{CF}_2)_5-\text{COOH}$
- [0171] $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{COOH}$ 其中 n 同上
- [0172] $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$
- [0173] $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_5\text{COOH}$

[0174] 在上述通式中, R_f 具有与上述通式 (I) 中所定义的含义相同的含义。应当理解, 尽管上述化合物列表仅列举出了酸, 但是同样可以使用相应的盐, 特别是 NH_4^+ 、钾、钠或锂盐。

[0175] 对水性分散体和涂料组合物中氟化羧酸或其盐的含量没有特别限制, 其通常由用于生成不可熔融加工的 TFE 聚合物分散体的氟化羧酸或其盐的量来决定。通常, 通过用以降低氟化表面活性剂含量的适合技术, 来减少分散体中氟化羧酸或其盐的含量。例如, 可通过使分散体与阴离子交换树脂接触, 来减少氟化羧酸或其盐的含量。虽然根据化学式 (I) 的化合物可以更容易地从生物有机体内消除, 但是基于成本原因, 通常仍然期望从分散体中将其回收。因而, 在分散体和由分散体配制成的涂料组合物内, 基于含氟聚合物颗粒的量而言, 氟化羧酸或其盐的含量通常为不超过 1000ppm。在具体实施例中, 此含量不超过 500ppm, 在又一个实施例中, 该含量不超过 300ppm。理想的含量通常在 0.01ppm 和 50ppm 之间。

[0176] PTFE 颗粒

[0177] 使用一种或多种化学式 (I) 所示的氟化羧酸作为表面活性剂, 利用 TFE 的水性乳液聚合反应, 可以很方便地制备不可熔融加工的 TFE 聚合物颗粒 (下文中又称为 PTFE 颗粒)。该聚合反应可以任选地涉及全氟化共聚单体 (如 (例如) 全氟乙烯基醚) 或全氟 C3-C8 烯烃 (如 (例如) 六氟丙烯 (HFP)) 的使用。结合本发明所使用的术语“全氟化单体”不仅包括由碳原子和氟原子构成的单体, 还包括其中某些氟原子被氯或溴原子所取代的单体, 如 (例如) 三氟氯乙烯。然而, 在此所用的全氟化单体的分子中没有碳氢键。

[0178] 可将氟化表面活性剂在聚合反应之前全部加入, 或者可将一部分氟化表面活性剂在聚合反应过程中加入。

[0179] 氟化表面活性剂的量通常为固体量的 0.001 重量%和 1 重量%。聚合反应后,可使用阴离子交换树脂从分散体中回收氟化表面活性剂,如 W000/35971 中所公开的那样。

[0180] TFE 的水性乳液聚合反应可用自由基引发剂来引发。可使用任何用于引发 TFE 的水性乳液聚合反应的已知的或适用的引发剂。适用的引发剂包括有机引发剂和无机引发剂,但后者通常是优选的。可用的无机引发剂的例子包括(例如):过硫酸、高锰酸、锰酸或多种锰酸的铵盐、碱金属盐或碱土金属盐。过硫酸盐引发剂(如过硫酸铵(APS))可单独使用,或者可与还原剂联合使用。适用的还原剂包括:亚硫酸氢盐,如(例如)亚硫酸氢铵或焦亚硫酸钠;硫代硫酸盐,如(例如)硫代硫酸铵、硫代硫酸钾或硫代硫酸钠;肼;偶氮二羧酸盐和偶氮二甲酰胺(ADA)。其它可用的还原剂包括甲醛次硫酸氢钠(**Rongalit[®]**)或美国专利 5,285,002 中所公开的氟烷基亚磺酸盐。还原剂通常会缩短过硫酸盐引发剂的半衰期。另外,可添加金属盐催化剂,如(例如)铜、铁或银盐。一般来讲,当使用锰酸系引发剂或高锰酸系引发剂时,可在聚合后通过将所得的分散体与阳离子交换树脂接触而除去锰离子。

[0181] 通常在 10 至 100°C 的温度(优选 20-90°C 的温度)以及在 2 至 50 巴的压力(优选 6 至 25 巴的压力)下进行聚合。水性乳液聚合体系还可包含助剂,例如缓冲剂、络合物形成剂和气体载体。在具体实施例中,可采用接种聚合反应来制备 PTFE 颗粒。也就是说,在含氟聚合物微小颗粒存在的情况下引发聚合反应,所述含氟聚合物微小颗粒通常为体积平均直径为 50 至 100nm 之间的 PTFE 小颗粒。这类种子颗粒可在单独的水性乳液聚合反应中生成,并且其用量可以为水性乳液聚合反应中水的重量的 0.5 至 10 重量%。采用种子颗粒使得可对所需的 PTFE 粒径进行更好的控制,并且避免在聚合过程中形成凝结物,所述凝结物可能会导致聚合过程中发生爆炸。例如,种子颗粒可以(例如)通过在少量的部分氟化的单体(如下文所公开的那些)或全氟化共聚单体(例如,全氟烷基乙烯基单体或全氟化乙烯基醚或下文所公开的其它全氟化共聚单体)存在的情况下使 TFE 进行聚合而制得。

[0182] 在本发明的具体实施例中,形成了核壳颗粒。核壳 PTFE 颗粒包括这样的颗粒,其内层(核)中所包含的 TFE 聚合物的化学组成与颗粒外层中的 TFE 聚合物不同。为形成核壳 PTFE 颗粒,要在聚合反应的最后阶段加入部分氟化的共聚单体或非氟化共聚单体,以获得带壳的颗粒,该壳包含 TFE 与部分氟化的共聚单体或非氟化共聚单体的共聚物。适用于聚合反应最后阶段的部分氟化的共聚单体包括根据以下通式的单体:



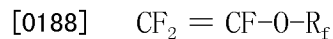
[0184] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地表示 H、Cl、F 或全氟烷基基团(例如具有 1 至 3 个碳原子的基团),条件是 R^1 、 R^2 和 R^3 中至少有一个表示 H。可用的部分氟化共聚单体的具体例子包括偏二氟乙烯、三氟乙烯、五氟丙烯和七氟丁烯。适用的非氟化共聚单体包括 α -烯烃,例如乙烯和丙烯。

[0185] 在制备 PTFE 核壳颗粒的壳的过程中可添加或使用的其它共聚单体包括具有阴离子基团的氟化共聚单体,所述阴离子基团包括羧酸或磺酸基团。具有离子基团或其前体的适用共聚单体以及其在制备 PTFE 核壳颗粒时的使用在 EP1529785 中有所公开。

[0186] 在聚合反应的最终阶段可加入一种或多种上述共聚单体,该阶段通常被定义为这样的阶段:在此阶段中,生成了最后的 25 重量%或更少的聚合物固体,因此,壳的重量占 PTFE 颗粒总重量的 25 重量%或更少。在具体实施例中,该壳的重量不超过 PTFE 颗粒重量

的 20 重量%，或者不超过 15 重量%。通常对在聚合反应的最终阶段所使用的部分氟化和 / 或非氟化单体的总量进行选择，以使得生成的 TFE 共聚物含有 0.05 至 20 重量%、或通常含有 0.1 重量%至 15 重量%的部分氟化和 / 或非氟化共聚单体。在具体的实施例中，壳所含的 TFE 共聚物中的部分氟化和 / 或非氟化共聚单体的量在 0.5 到 10 重量%之间。

[0187] 在具体实施例中，在聚合反应的最终阶段，除了可以使用部分氟化或非氟化共聚单体外，还可使用全氟化共聚单体。全氟化共聚单体的例子包括全氟化乙烯基醚，例如由以下化学式所表示的那些全氟化乙烯基醚：



[0189] 其中 R_f 表示可含有一个或多个氧原子的全氟化脂族基团。其具体例子包括全氟烷基乙烯基醚（例如全氟甲基乙烯基醚 (PMVE)、全氟乙基乙烯基醚和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和全氟 -2- 甲氧基 - 乙基乙烯基醚。具体的全氟烷基乙烯基醚包括：气态的全氟烷基乙烯基醚或在聚合温度下蒸气压为至少 10kPa 的那些全氟烷基乙烯基醚。适用的全氟化共聚单体的其它例子包括全氟化烯丙基醚和具有 3 至 8 个碳原子的全氟化烯烃，如（例如）六氟丙烯。

[0190] 无论是完全氟化、部分氟化或非氟化的共聚单体，其用于制备 PTFE 颗粒的总量通常都应保持足够低，以免破坏 PTFE 颗粒的不可熔融加工的总体特性。因此，共聚单体的总量通常应不超过 PTFE 总重量的 1 重量%。

[0191] 在聚合反应的最终阶段，可再加入另外量的引发剂或引发剂组分，以加快聚合速率和 / 或降低所形成的共聚物的分子量。另外，在聚合反应的最终阶段还可加入一种或多种链转移剂。

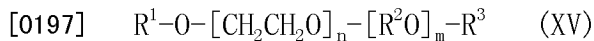
[0192] 因而，在具体实施例中，可通过使用由 TFE 和部分氟化或全氟化的共聚单体进行共聚而制成的 PTFE 种子颗粒来进行 TFE 接种聚合，从而获得 PTFE 颗粒。然后，可在聚合反应的最终阶段加入部分氟化或非氟化的共聚单体。因此，所生成的 PTFE 颗粒将具有由 TFE 共聚物构成的核、由 TFE 均聚物构成的中间壳以及由 TFE 和部分氟化或非氟化共聚单体的共聚物所构成的外壳。关于制备此类 PTFE 颗粒的聚合条件的详细信息可见于 EP30663。通常，核占 PTFE 颗粒的 5 至 15 重量%，而 PTFE 均聚物占 PTFE 颗粒的 70 至 90 重量%。

[0193] PTFE 颗粒通常的平均粒度（体积平均直径）为 20nm 至 500nm，通常为 50nm 至 350nm。在与本发明相关的具体实施例中，使用了 PTFE 颗粒的混合物，其具有截然不同的平均粒度，从而使得该混合物的粒度呈双峰态或多峰态分布。例如，在一个实施例中，将平均粒度不超过 100nm（例如，在 30 至 90nm 之间或在 50 至 80nm 之间）的 PTFE 颗粒混合物与平均粒度至少为 180nm（例如 190nm 至 400nm 或 200nm 至 350nm）的 PTFE 颗粒混合。在具体的实施例中，当使用 PTFE 颗粒混合物时，用于获得混合物的至少一种 PTFE 颗粒分散体是由上述 PTFE 核壳颗粒构成的。

[0194] 涂料组合物中 PTFE 颗粒的含量可在较大范围内变化，并且该含量通常会取决于涂料组合物是用于单涂层体系还是用于多层涂层体系。当根据本发明的 PTFE 颗粒用于多层涂层体系时，其含量通常会根据涂料组合物是用于底漆涂层、中间涂层还是表涂层而变化。一般来讲，其在底漆涂层中的用量应较低，而在中间层和 / 或表涂层中的用量较高。一般来讲，涂料组合物中 PTFE 颗粒的含量为组合物中的固体总重量的至少 10 重量%，通常在 15 重量%至最大 95 重量%之间。

[0195] 非离子表面活性剂

[0196] 涂料组合物包含不可熔融加工的 TFE 聚合物和非离子表面活性剂。可用的非离子表面活性剂的例子包括根据以下化学式的非离子表面活性剂：



[0198] 其中 R^1 表示具有至少 8 个碳原子的芳族或脂肪族的直链烷基或支链烷基, R^2 表示具有 3 个碳原子的亚烷基, R^3 表示氢或 C_1-C_3 烷基, n 的值为 0 至 40, m 的值为 0 至 40, 并且 $n+m$ 之和为至少 2。应当理解, 在上述化学式 (XV) 中, 以 n 和 m 为标记的单元可能会以嵌段的形式出现, 或者它们可以以交替或无规的构型存在。根据上述化学式 (XV) 的非离子表面活性剂的例子包括烷基酚乙氧基化物, 例如可以品牌名 TRITON™ 商购获得的乙氧基化对异辛基苯酚, 如 (例如) TRITON™X100, 其中乙氧基单元的数目为约 10 个, 或 TRITON™X114, 其中乙氧基单元的数目为约 7 至 8 个。其它例子包括其中上述化学式 (XV) 中的 R^1 表示具有 4 至 20 个碳原子的烷基、 m 为 0 并且 R^3 为氢的那些。其例子包括含约 8 个乙氧基的乙氧基化异十三醇, 并且其可以 GENAPOL® X080 从 Clariant GmbH 商购获得。也可以使用根据化学式 (XV) 的、其中亲水部分包含乙氧基和丙氧基的嵌段共聚物的非离子表面活性剂。此类非离子表面活性剂可以商品名 GENAPOL® PF40 和 GENAPOL® PF80 从 Clariant GmbH 商购获得。其它可商购获得的适用非离子表面活性剂包括 Tergitol™TMN6、Tergitol™ TMN10 或 Tergitol™TMN100X。也可以使用非离子型非氟化表面活性剂的混合物。

[0199] 通常在将 PTFE 颗粒的水性分散体与涂料组合物的非氟化聚合物混合之前, 将非离子型非氟化表面活性剂加入到该分散体中。例如, 非离子表面活性剂可在 PTFE 水性分散体浓缩之前、之中或之后和 / 或降低分散体中氟化表面活性剂含量的过程中加入。如果需要, 可将另外的非离子型非氟化表面活性剂直接加入涂料组合物中。通常, 涂料组合物中非离子型非氟化表面活性剂的量通常为涂料组合物中 PTFE 颗粒重量的 0.5 至 15 重量%。根据具体实施例, 该含量为 1 至 12 重量%。

[0200] 非氟化聚合物

[0201] 组合物还包含非氟化聚合物。非氟化聚合物可选自各种各样的聚合物, 以便在最终涂层中获得一种或多种期望的性质。非氟化聚合物包括 (例如) 硅氧烷树脂、聚砜、聚酰胺 (包括脂肪族和脂环族聚酰胺)、聚酰胺酸 (包括其盐和聚酰胺酸酰胺化合物 (polyamide acidamides))、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚双马来酰亚胺、丙烯酸类聚合物、甲基丙烯酸类聚合物、聚硫化物 (包括聚亚芳基硫醚, 例如聚苯硫醚)、醇酸树脂、聚氯乙烯、聚丁二烯、硝化纤维、脲醛树脂、聚氨酯、聚碳酸酯和乙烯基环状缩醛 (vinyl cyclic acetals) 及其混合物。聚酰胺酰亚胺和聚双马来酰亚胺聚合物的例子包括美国专利 4,548,986 中所公开的那些。适用的聚酰胺的例子包括: 芳族聚酰胺 (例如, 美国专利 4,548,986 中所公开的聚间苯二甲酰间苯二胺)、如美国专利 3,179,614 和美国专利 4,049,863 中所公开的聚酰胺酸、以及如美国专利 3,260,691 中所描述的聚酰胺酸酰胺。适用的聚砜树脂包括美国专利 3,981,945、美国专利 4,090,933 和美国专利 4,131,711 中所公开的聚醚砜。可用的聚硫化物包括如美国专利 4,287,112 中所公开的聚亚芳基硫醚。可用的丙烯酸类聚合物或甲基丙烯酸类聚合物的例子包括: 经缩水甘油酯 (由 Shell Chemical Company 以“Cardura E”酯售出) 进行酯化的烷基丙烯酸酯、烷基甲基丙烯酸酯、丙烯酸和甲基丙烯酸的聚合物, 如 US4,123,401 中所公开的那样。其具体例子包括: 甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸-2-乙

基己酯 / 甲基丙烯酸三元共聚物, 优选的是 40-50/48-52/1-4 (重量比) 三元共聚物; 经“Cardura E”酯化的丙烯酸丁酯 / 甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸三元共聚物, 各个单元优选地以 23-27/33-37/15-19/21-25 的比例存在; 经“Cardura E”酯化的苯乙烯 / 甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸三元共聚物, 各个单元优选地以 28-32/8-32/15-19/21-25 的比例存在; 以及甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酸三元共聚物, 优选的是 37-41/55-59/1-6 三元共聚物。

[0202] 组合物中通常包含的非氟化聚合物的量为组合物中的固体总重量的至少 5 重量% 或 10 重量%, 通常在 10 重量% 至 95 重量% 之间。非氟化聚合物的含量可能根据涂料组合物是用于底漆涂层、中间层还是表涂层而变化。一般来讲, 用于底漆涂层时, 涂料组合物中粘结剂的含量将较高, 而在用于中间层或表涂层时, 粘结剂的含量较少或根本不使用粘结剂。涂料组合物中非氟化聚合物与 PTFE 聚合物颗粒的重量比可以为 9:1 至 1:9, 通常为 8:1 至 1:4 或 4:1 至 2:1。

[0203] 涂料组合物的其它可选组分

[0204] 该组合物还可包含可熔融加工的全氟化含氟聚合物, 如 (例如) 可熔融加工的 TFE 共聚物。此类共聚物的例子包括: 由 TFE 和 HFP 形成的共聚物 (现有技术称之为 FEP 聚合物) 或者由 TFE 和全氟化乙烯基醚 (例如以上所公开的全氟化乙烯基醚) 形成的共聚物 (现有技术称之为 PFA 聚合物)。通常, 可通过乳液聚合来制备此类共聚物, 并且会形成这样一种水性分散体, 该水性分散体可以与用于底漆涂层的组合物中的其它组分共混。一般来讲, 此类共聚物的平均粒度在 20nm 至 500nm 之间, 并且通常在 50 至 350nm 之间。根据具体实施例, PTFE 颗粒和共聚物颗粒的混合物会形成双峰态或多峰态的粒度分布。例如, 在一个实施例中, PTFE 颗粒可具有至少 180nm 的粒度, 并且共聚物颗粒的粒度不超过 100nm, 通常不超过 80nm。

[0205] 涂料组合物可包含其它组分, 例如有机溶剂、胶态二氧化硅、云母、填料、着色剂、流平剂、助黏剂和增黏剂。组合物还可包含 (特别是) 如 W096/13556 中所公开的薄膜硬化剂。薄膜硬化剂的例子包括硅酸盐化合物 (例如金属硅酸盐, 如硅酸铝) 和金属氧化物 (例如二氧化钛和氧化铝)。

[0206] 在具体实施例中, 涂料组合物还可包含一种或多种阴离子非氟化表面活性剂。结合本发明所使用的阴离子非氟化表面活性剂包括具有酸性基团的表面活性剂。阴离子非氟化表面活性剂的例子包括含一个或多个阴离子基团的表面活性剂。阴离子非氟化表面活性剂除了可包括一个或多个阴离子基团外, 还可包括其它的亲水基团, 例如在氧化亚烷基中具有 2 至 4 个碳原子的聚氧化亚烷基 (例如聚氧化亚乙基)。典型的非氟化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基部分的例子包括具有 (例如) 6 至 40 个碳原子 (优选具有 8 至 20 个碳原子) 的饱和脂族基团和不饱和脂族基团。此类脂族基团可以是直链或支链的, 并且可具有环状结构。烃基部分也可以是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。

[0207] 用于本发明的阴离子烃类表面活性剂的具体例子包括烷基磺酸盐 (例如月桂基磺酸盐)、烷基硫酸盐 (例如月桂基硫酸盐)、烷基芳基磺酸盐和烷基芳基硫酸盐、脂肪 (羧) 酸及其盐 (例如月桂酸及其盐) 和磷酸烷基酯或磷酸烷基芳基酯及其盐。可用的市

售阴离子烃类表面活性剂包括可得自 Stepan Company 的 Polystep™ A16 (十二烷基苯磺酸钠)、可得自 Clariant GmbH 的 Hostapur™ SAS30 (仲烷基磺酸钠盐)、Emulsogen™ LS (月桂基硫酸钠) 和 Emul s ogen™ EPA1954 (C₁₂ 到 C₁₄ 烷基硫酸钠的混合物), 以及可得自 Union Carbide 的 TRITON™ X-200 (烷基磺酸钠) 和可得自 Cognis 的 Edenor C12。其它适用的阴离子表面活性剂包括 EP1538177 和 EP1526142 中所公开的磺基琥珀酸盐。优选的是具有羧酸基团的阴离子烃类表面活性剂。

[0208] 通过将组成组合物的各种组分混合在一起, 即可方便地制成该涂料组合物。通常 PTFE 颗粒为水性分散体的形式, 而可选的 TFE 共聚物通常也为水性分散体的形式。可将这些分散体简单地混合在一起, 并且可向其中加入非氟化聚合物。非氟化聚合物也可以是水性分散体的形式, 或者可将其溶解或分散于有机溶剂 (例如, N- 甲基吡咯烷酮, 或诸如甲苯、二甲苯之类的芳族溶剂等) 中。可以将其它另外的成分以水性分散体的形式或者在有机溶剂中的溶液或分散体的形式加入到所述组合物中。

[0209] 根据本发明的涂料组合物可用于在基底上提供防黏涂层。该涂料组合物可用于单层涂层体系, 但是通常将其用于多层涂层体系。在一个实施例中, 在需要牢固黏附 TFE 和其它含氟聚合物的各种基底上, 用本发明的涂料组合物提供底漆涂层。多层涂层体系中的其它层可以使用也可以不使用根据本发明的涂料组合物。因此在一个两层涂层体系的实施例中, 通过使用根据本发明的涂料组合物来提供底漆涂层和表涂层。在另一个实施例中, 使用根据本发明的涂料组合物来提供多层涂层体系的底漆涂层、中间涂层和表涂层。在具体实施例中, 多层涂层的表涂层中的涂料组合物可含有上述的丙烯酸类或甲基丙烯酸类聚合物胶乳。底漆涂层和 / 或中间涂层在涂料组合物中通常会包含耐热粘结剂, 如 (例如) 聚砜、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺 - 酰亚胺、聚双马来酰亚胺以及它们的混合物。

[0210] 一般来讲, 本发明的组合物尤其有利于在金属基底或玻璃基底上提供至少一个底漆涂层。金属基底的例子包括铝、钢和不锈钢。在将本发明的组合物施加到这些基底上之前, 可将基底粗糙化以进一步增强底漆涂层对基底的附着力。通常, 采用喷砂或蚀刻来使金属基底粗糙化。基底可以是所谓的平滑基底。通常通过对基底进行化学清洗或光蚀刻来获得平滑基底, 通常平滑基底的平均表面粗糙度 (Ra) 小于 2.5 μ m, 并且优选地小于 1.25 μ m。相比较而言, 未经处理的轧制铝基底具有 0.25 至 0.5 μ m 的表面粗糙度, 经过喷砂或喷棱角砂处理的铝可具有 4 至 5.25 μ m 的平均表面粗糙度。可通过任何已知的施加涂料的技术将本发明的组合物施加到基底上, 此类技术包括 (例如): 对本发明的组合物进行喷涂、辊涂、帘涂或卷涂 (coil coating)。

[0211] 在施加本发明的组合物后, 通常通过使涂层经受 40 至 100 °C 的高温来使涂层干燥。然后可以相似的方式提供一个或多个不可熔融加工的 PTFE 附加层。此类一个或多个 PTFE 层可包含或不包含可熔融加工的含氟聚合物, 例如, 可熔融加工的 TFE 共聚物。当使用此类可熔融加工的 TFE 共聚物时, 其在多层涂层中的比例可能各不相同, 以使得在朝向表涂层的方向上产生 PTFE 的增量梯度。同样, 可以改变非氟化聚合物与 PTFE 颗粒的比例, 以使得在朝向表涂层的方向上产生非氟化聚合物的减量梯度。

[0212] 在施加一个或多个涂层后, 将所得的经涂布基底进行烘烤或烧结。一般来讲, 烘烤在温度为 350 °C 至 450 °C 之间 (通常为 370 °C 至 420 °C 之间) 的烘箱中进行。烘烤和烧结时间可在 1 至 10 分钟内变化, 并且烘箱可以为恒温, 或者可采用递增的温度分布特征 (即在

烘烤周期中,温度可从初始的较低温度升至以后的较高温度)。一般来讲,通过将经涂布的制品传送过烘箱(其从入口到出口具有递增的温度分布特征),而对所述经涂布的制品进行烘烤。

[0213] 下文将结合以下实例进一步说明本发明,但并不意味着本发明局限于这些实例。

[0214] 实例

[0215] 测试方法:

[0216] 粒度

[0217] 可根据 ISO/DIS13321,使用 Malvern Zetazizer1000HAS 通过动态光散射的方法来进行胶乳粒度的测定。在测定前,将由聚合反应所生成的聚合物胶乳用 0.001mol/L KCl 溶液进行稀释,测定温度在所有情况下皆为 25°C。所记录的平均值为 Z 平均粒径。

[0218] SSG:根据 ASTM4894-04 测量标准比重

[0219] 原分散体的固体含量:通过使胶乳样品经受高达 250°C 的温度 30min 来进行固体含量的测定。

[0220] 浓缩的分散体的固体含量:根据 ISO12086 进行固体含量的测定。

[0221] 圆珠笔测试

[0222] 根据 Whitford 测试法 137C,使用 Whitford 划痕仪 (WhitfordScratch tester) 测试经涂布的基底的硬度。所使用的基底为平滑的铝基底。如 W002/14065 中所述的那样,在 170°C 下使用植物油进行圆珠笔测试。测试值越高,结果越好。

[0223] 交叉划线测试

[0224] 根据 DIN EN ISO 2409,采用交叉划线测试对涂层对基底的附着力进行评估。用刀子经涂布的基底上划出 1mm 的交叉划线图案。将胶黏带 (Tesa™ 4104/50mm) 尽可能牢固地贴合到切割线上。垂直拉起胶带。在重复进行胶带的贴合和拉起过程 10 次后,根据 DIN EN ISO 2409 对切割线的外观进行评估 (0 = 优;5 = 劣质涂层)。在显微镜下检测表涂层和底漆涂层的任何损坏,并分别记录在下表中。

[0225] 用水煮和用盐水煮的测试

[0226] 将经涂布的基底浸入沸水或 10% 的沸盐水 (NaCl 水溶液) 中 48 小时。冷却至室温后,按照上述的交叉划线测试对样品进行测试。

[0227] 使用氟化羧酸的氟化单体(氟化烯烃)聚合反应

[0228] 聚合实验在配有叶轮搅拌器和挡板的 40 升反应釜中进行。向反应釜中注入 30 升去离子水,并且将反应釜的温度调节至 35°C;将反应釜反复抽真空以去除氧气;将搅拌速度设置为 165rpm。向无氧反应釜中注入 70mmol 表 3 所列的氟化乳化剂(除非另外指明),并且添加以下物料:含有 40mg 五水硫酸铜和 1mg 浓硫酸的 0.5ml 溶液;15g 的 25 重量%的氨水溶液和 5.6g $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ (PPVE-2)。最后,用四氟乙烯 (TFE) 将反应器加压至 0.2MPa,并且加入 47g 六氟丙烯 (HFP)。然后使用 TFE 将反应釜调节至 1.5MPa,并且按顺序将 100ml 含有 140mg 硫酸氢钠的引发剂水溶液、100ml 含有 340mg 过氧二硫酸铵的溶液泵入反应器中。压力下降即表明聚合反应已开始。在聚合反应过程中,通过持续通入 TFE 使压力维持在 1.5MPa。加入 3.2kg TFE 后,关闭单体阀并释放压力。所获得的聚合物胶乳的特性总结于表 3 中。

[0229] 通过在搅拌条件下,加入 20ml 盐酸而使 1000ml 的该聚合物分散体凝聚。用汽油

使凝聚的物料凝结,并重复清洗。将凝结的聚合物置于真空烘箱中在 200°C 下干燥过夜;表 3 中给出了测试数据。

[0230] 表 1:使用的乳化剂:

[0231]	$C_7F_{15}COONH_4$	比较例 C-1
	$CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF-COONH_4$	
[0232]	$\begin{array}{c} \\ CF_3 \\ C_3F_7-O-CF-CF_2-O-CF_2-COONH_4 \end{array}$	比较例 C-2
[0233]	$\begin{array}{c} \{ \\ CF_3 \end{array}$	比较例 C-3
[0234]	$CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF_2-COONH_4$	化合物 1
[0235]	$CF_3-OCF_2-O-CF_2-COONH_4$	化合物 2
[0236]	$CF_3-OCF_2-OCF_2-OCF_2-COONH_4$	化合物 3
[0237]	$CF_3-(OCF_2)_3-OCF_2-COONH_4$	化合物 4
[0238]	$C_3F_7-O-CF_2-COONH_4$	化合物 5
[0239]	$CF_3-O-CF_2-CF_2-COONH_4$	化合物 6
[0240]	$C_2F_5-O-CF_2-CF_2-COONH_4$	化合物 7
[0241]	$C_3F_7-O-CF_2-CF_2-COONH_4$	化合物 8
[0242]	$C_4F_9-O-CF_2-CF_2-COONH_4$	化合物 9
[0243]	$C_2F_5-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-COONH_4$	化合物 10
[0244]	$CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-COONH_4$	化合物 11
[0245]	$CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-COONH_4$	化合物 12
[0246]	$C_3F_7-O-CFH-CF_2COONH_4$	化合物 13
[0247]	$CF_3-CFH-O-(CF_2)_5-COONH_4$	化合物 14
[0248]	$CF_3-CFH-O-(CF_2)_3-COONH_4$	化合物 15
[0249]	$C_3F_7-O-CFH-CF_2-O-CH_2-COONH_4$	化合物 16
[0250]	$C_3F_7-O-CFH-COONH_4$	化合物 17
[0251]	<u>化合物 1 的制备:</u> $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2COONH_4$	

[0252] 按照 US4987254 中所述的方法,在 SbF_5 存在的情况下,用氧气对全氟化乙烯基醚进行氧化。将初始形成的酰基氟用甲醇进行酯化,然后通过蒸馏进行提纯。通过用氨水进行皂化,从而将蒸馏后的酯转化为相应的铵盐。向配有磁力搅拌棒、温度计、干冰回流冷凝器、滴液漏斗和进气管的干燥烧瓶中装入 5g 石墨。将烧瓶氮气吹扫,并且在室温下加入 332g $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF = CF_2$ 。通过滴液漏斗加入 2.6g SbF_5 ,并且在常压下向烧瓶中充入氧气。放热反应表明发生了氧化。总反应时间为 14h。在第 1 个小时后加入 2.6g SbF_5 ,在 7 小时后加入 3.5g SbF_5 。通过向反应混合物中缓慢加入 50g 甲醇而完成酯化反应。在加入 300g 水和 50g 甲醇后,通过闪蒸将所得的酯从批料中分离出来。馏出液呈两相。分离出下相,并将上相返回烧瓶内。收集到 310g 下相。GC 分析显示 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2COOCH_3$ 的含量为 52%。通过分馏进行纯化,从而得到 144g 纯酯,其在 52 毫巴的压力下沸点为 51°C。将 $CF_3OCF_2CF_2COOCH_3$ 作为副产物分离出来。用氨水在 60-80°C 下将酯进行皂化,并且通过蒸馏去除甲醇,从而生成 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 的水溶液。通过 F-NMR 光谱对所有结构进行确

认。

[0253] 化合物 5 的制备 : $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$

[0254] 采用美国专利 4,987,254 中所述的步骤,将 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 转化为 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ (沸点 $102\text{--}104^\circ\text{C}$)。用氨水进行皂化,并且通过蒸馏去除甲醇,从而生成 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 的水溶液。通过 F-NMR 光谱对结构进行确认。

[0255] 化合物 17 的制备 : $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}\text{COONH}_4$

[0256] 使用配有机械搅拌器、温度计和回流冷凝器 (-80°C) 的 2 升玻璃烧瓶。通过电热套对烧瓶进行加热。以单釜反应的方式进行该转化过程。将 275g 全氟丙基乙烯基醚 (PPVE)、280g KOH、602g 水、151g 叔丁醇和 10g 甲基三辛基氯化铵置于烧瓶中。将三相混合物进行剧烈搅拌。初始加热后,发生温和的放热反应。继续混合九个小时。在此期间,将内部温度调节到 $27\text{--}33^\circ\text{C}$ 。放热反应结束时停止混合。反应混合物将形成两层。用标准回流冷凝器代替低温回流冷凝器。在不进行外部冷却的条件下缓缓加入硫酸 (392g)。将批料加热至回流。排出未反应的 PPVE。在约 80°C 的内部温度下,气体开始逸出。持续加热直至气体停止逸出为止。此时,内部温度达到 101°C 。将批料冷却到室温,并用蒸馏装置代替回流冷凝器。未使用蒸馏柱。向批料中添加 110g 甲醇,并且开始蒸馏。冷凝的蒸汽形成为两层。分离出下层,将上层返回烧瓶。当不再形成下相时停止蒸馏。总共收集 234g 下相。对下相进行分馏,从而生成 167g $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{COOCH}_3$,其在常压下的沸点为 $120\text{--}122^\circ\text{C}$ 。

[0257] 计算的产率:基于 PPVE 的总用量,产率为 59%;基于已转化的 PPVE,产率为 70%。

[0258] 通过与氨水反应将该酯转化为铵盐。通过分馏去除甲醇。将所得的水溶液用作氟化烯烃聚合反应的乳化剂。

[0259] 化合物 12 的制备 : $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CFOCHF}\text{COONH}_4$

[0260] 使用配有回流冷凝器、温度计和磁力搅拌器的玻璃烧瓶。将全氟甲氧基丙基乙烯基醚 (498g)、叔丁醇 (149g)、水 (1007g)、氢氧化钾 (280g) 以及甲基三辛基氯化铵 (10g) 加入烧瓶中。在剧烈搅拌条件下,将所得的两相混合物进行加热回流 16 小时。将混合物冷却到室温,并加入硫酸 (588g)。在剧烈搅拌条件下,再次对该两相混合物进行加热。在约 70°C 时气体开始逸出。持续加热直至气体停止逸出为止。用蒸馏装置代替回流冷凝器,该蒸馏装置使得可分离出下相,同时使上相返回烧瓶。加入 (150g) 甲醇并对混合物进行加热蒸馏。在常压下进行蒸馏,而不进行精馏。冷凝的蒸汽分为两相。收集下相,并使上相返回烧瓶。持续蒸馏直至冷凝物中不能再分离出下相为止。通过分馏对混合的粗酯 (493g) 进行纯化,从而得到 401g $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}\text{COOCH}_3$,其在 22 毫巴压力下的沸点为 $51\text{--}52^\circ\text{C}$ 。基于使用的乙烯基醚,这相当于产率为 78%。

[0261] 通过与氨水一起加热并且通过分馏去除甲醇,从而将该酯转化为铵盐。

[0262] 作为另外一种选择,重复之前的反应,但是将 36g 含有 11g $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}\text{COONH}_4$ 的水溶液用作相转移催化剂,以代替甲基三辛基氯化铵。将混合物缓慢加热至内部温度达到 70°C 。总反应时间为 26 小时。根据上述步骤进行反应。得到 438g 蒸馏后的 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}\text{COOCH}_3$ 。这相当于产率为 83% (计算时将相转移催化剂的量包括在内)。

[0263] 按上述步骤进行铵盐的转化反应。

[0264] 化合物 13 的制备 : $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2\text{COONH}_4$

[0265] a. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的制备

[0266] 向配有搅拌器、温度计、回流冷凝器和滴液漏斗的 2 升玻璃烧瓶中加入 1008g 甲醇、266g 全氟丙基乙烯基醚和 9.2g Rongalit® (羟甲基亚磺酸钠)。将反应混合物进行加热回流,使得内部温度达到 29°C。在 9 小时的时间段中,以等分的方式加入 7.1g 叔丁基过氧化氢 (70% 水溶液)。最终,内部温度达到 52°C。反应混合物显示为单一液相和一些固体。将液体进行 GC 分析,结果表明该液体含有 223g $C_3F_7OCHFCF_2CH_2OH$,这相当于产率为 75%。

[0267] 对反应混合物进行蒸馏,从而得到 171g 产物 (沸点为 54°C /23 毫巴),这相当于分离率为 57%。

[0268] b. $C_3F_7OCHFCF_2COONH_4$ 的制备

[0269] 使用配有温度计、回流冷凝器、滴液漏斗和搅拌器的 2 升玻璃烧瓶。向烧瓶中加入 674g 水、136g $KMnO_4$ 和 38g NaOH。通过滴液漏斗向已搅拌均匀的混合物中加入 169g $C_3F_7OCHFCF_2CH_2OH$ 。将温度保持在 50°C 以下。通过加入少量甲醇破坏残余的高锰酸盐。过滤所得的浆料以去除 MnO_2 。用水洗涤滤饼之后,将合并的滤液转移到蒸馏装置内,并且用 65g 硫酸进行酸化。加入 100g 甲醇,并开始闪蒸。馏出液形成为两层。分离出下层,将上层返回蒸馏瓶。总共收集到 182g 下层馏出液。对粗酯进行分馏,从而得到 137g $C_3F_7OCHFCF_2COOCH_3$,其在 52 毫巴压力下的沸点为 55-56°C。这相当于产率为 77%。

[0270] 通过用氨水进行皂化并且随后通过蒸馏去除甲醇,将该酯转化为铵盐。

[0271] 化合物 11 的制备: $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2COONH_4$

[0272] a. $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2CH_2OH$ 的制备

[0273] 使用与上述装置类似的装置,通过 Rongalit 以及作为自由基源的叔丁基过氧化氢,使 255g 全氟化甲氧基丙基乙烯基醚和 730g 甲醇发生转化。反应开始时的温度为 47°C,最终达到 64°C。通过蒸馏操作,产生 166g 纯 $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2CH_2OH$,其在 20 毫巴压力下的沸点为 60-61°C。这相当于产率为 59%。

[0274] b. $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2COONH_4$ 的制备

[0275] 使用配有温度计、回流冷凝器、滴液漏斗和搅拌器的 2 升玻璃烧瓶。向烧瓶中加入 159g $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2CH_2OH$ 、520g 水和 100g 硫酸。在搅拌时,在 2 小时的时间段内手动向液体中加入 190g $KMnO_4$ 。随着时间的推移,反应温度升高至 95°C。补充反应两小时后,加入亚硫酸氢钠水溶液直至形成透明的溶液为止。加入 100g 甲醇以及总量为 400g 的 50% 硫酸水溶液。对反应混合物进行闪蒸,得到两相馏出液。对下相 (120g) 进行分馏,从而得到 85.5g $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2COOCH_3$ (沸点为 34.35°C /6 毫巴;产率 50%)。

[0276] 通过用氨水进行皂化并且通过蒸馏去除甲醇,将该酯转化为铵盐。

[0277] 化合物 6 的制备

[0278] 按 W001/46116 中所述的方法对 $CH_3-O-CF_2-CF_2-COOCH_3$ 进行氟化;然后将酰基氟 $CF_3-O-CF_2-CF_2-COF$ 转化为甲酯。按上述方法将蒸馏后的酯转化为铵盐。

[0279] 化合物 14 的制备: $CF_3-CFH-O-(CF_2)_5COONH_4$

[0280] 在 85°C 下,于 2 小时内将二酰基氟的样品 $FCOFCF(CF_3)-O-(CF_2)_5COF$ (500g, 1.1mol) 加入到在 500g 二甘醇二甲醚中的碳酸钠 (500g, 4.7mol) 的搅拌浆料中以制备双盐,其中所述二酰基氟是根据美国专利公开 No. US2004/0116742 中所述的方法,将六氟环氧丙烷 (HFPO) 与全氟己二酰氟进行偶合反应而制得的。该反应释放出 CO_2 气体。在 85°C

下加入蒸馏水 (25g, 1.4mol)。将混合物加热至 168℃ 以释放出 CO₂ 气体, 并且将该温度保持 30 分钟。待反应冷却后, 加入溶于 1100g 水中的硫酸 (350g, 3.6mol), 以使反应混合物呈酸性。用 400g 50% 硫酸洗涤下相, 然后进行真空蒸馏以得到 426g (1.0mol) 的 CF₃-CFH-O-(CF₂)₅COOH, 其产率 95%, 且沸点为 132-135℃ / 15mmHg。然后, 加入 46g NaOH (溶于 63g 水中)。在真空烘箱内于 112℃ / 15mm Hg 下对所得的盐进行干燥, 以得到 386g 微黄色粘性固体。向盐中加入硫酸, 并且对含氟化合物下相进行真空蒸馏。再重复之前的过程两次, 以生成无色的酸。可通过将 200g 酸与过量的氢氧化铵反应来定量地制备熔点为 159-165℃ 的表面活性剂 CF₃-CFH-O-(CF₂)₅COONH₄, 然后进行干燥。

[0281] 化合物 15 的制备: CF₃-CFH-O-(CF₂)₃COONH₄

[0282] 在 78℃ 下, 于 2 小时内将二酰基氟的样品 FCOCF(CF₃)-O-(CF₂)₃COF (503g, 1.4mol) 加入到在 650g 二甘醇二甲醚内的碳酸钠 (387g, 3.7mol) 的搅拌浆料中以制备双盐, 其中所述二酰基氟的样品是根据美国专利公开 No. 2004/0116742 所述的方法将 HFPO 与全氟琥珀酰氟进行偶合反应而制得的。该反应释放出 CO₂ 气体。在 85℃ 下加入蒸馏水 (35g, 1.9mol)。将混合物加热至 165℃ 以释放出 CO₂ 气体, 并且将该温度保持 30 分钟。待反应冷却后, 加入溶于 1250g 水中的硫酸 (250g, 2.6mol), 以使反应混合物呈酸性。向下相加入溶于 60g 水中的 60g NaOH。在真空烘箱内于 112℃ / 15mmHg 下对所得的盐进行干燥, 并回收得到 450g。向该盐中加入 300g 50% 硫酸, 并且用 200g 50% 硫酸洗涤含氟化合物下相一次。真空蒸馏后得到产率为 95% 的 CF₃-CFH-O-(CF₂)₃COOH (400g, 1.3mol), 其沸点为 111℃ / 15mm Hg。用烧碱处理该酸, 然后用硫酸处理并进行真空蒸馏。重复此过程一次以生成无色的酸。可通过将 208g 酸与过量的氢氧化铵反应来定量地制备熔点为 64-68℃ 的表面活性剂 CF₃-CFH-O-(CF₂)₃COONH₄, 然后进行干燥。

[0283] 化合物 C-3 的制备: C₃F₇-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF₂-COONH₄

[0284] 根据 US4, 987, 254 所述的方法进行将 CF₃CF₂CF₂O-CF(CF₃)CF₂O-CF₂ 转化为 CF₃CF₂CF₂O-CF(CF₃)CF₂O-CF₂COOCH₃ (在 133 毫巴下沸点为 91-92℃) 的反应。将该酯与氨水反应, 并且通过蒸馏去除甲醇, 从而得到 CF₃CF₂CF₂O-CF(CF₃)CF₂O-CF₂COONH₄。通过 F-NMR 光谱对所有结构进行确认。由于乙烯基醚中含有异构体, 因而发现具有以下结构的异构体: CF₃CF₂CF₂O-CF₂CF(CF₃)O-CF₂COOX (X = CH₃, NH₄)。

[0285] 化合物 16 的制备: C₃F₇-O-C₂HF₃-O-CH₂-COONH₄

[0286] 将由 320ml 四氢呋喃、40g 羟基乙酸甲酯和 188g PPVE 构成的混合物冷却至 0℃, 在添加 KOH 的过程中, 将 27g KOH 粉末分成小份加入, 并将反应混合物加热至 60℃。加入 KOH 后, 在 25℃ 下搅拌整个反应混合物 6 小时。通过过滤将沉淀的盐分离, 并将其溶解于 300ml 水中, 然后用 57g H₂SO₄ (浓) 对其进行处理。所得的混合物分为两层; 下相为 C₃F₇-O-C₂HF₃-O-CH₂-COOH, 86g (56%)。用 25% 氨水溶液中和蒸馏后的酸 (沸点为 125℃, 20 毫巴), 从而获得 30% 的水溶液。

[0287] 化合物 2、3、4 可由相应的羧酸 (从 Anles Ltd. St. Petersburg, Russia 购得) 与氨水进行中和反应来制备。

[0288] 化合物 7、8、10 由相应的羧酰氟 (carboxylic acid fluoride) (~COF) (可从 Exfluor, Round Rock, TX, USA 购得) 制备。通过添加甲醇将该酰基氟转化为甲酯。将蒸馏出的甲酯在 60-80℃ 下用氨水进行皂化, 并且通过蒸馏去除甲醇。按照美国专利

6, 703, 520(第 7 列)所述的方法制备化合物 C-2。

[0289] 生物累积性的检测

[0290] 采用大鼠药动学实验来评价全氟化羧酸盐和部分氟化的羧酸盐的尿清除率。其目的是测量通过尿液排出而清除的母体化合物的总量,并评估其清除率。本实验已经 IACUC(实验动物管理及使用委员会)批准,并且在 3M 公司的已通过 AAALAC(实验动物评估和认可委员会)认证的设施中进行。

[0291] 本实验采用 6 至 8 周龄大的雄性 Sprague Dawley 大鼠,并且该大鼠在实验开始时的体重为约 200 到 250g。将表 2 中的测试化合物以 73 微摩尔/千克体重的剂量施用给大鼠(对于每种测试化合物而言, N = 3 只动物)。用无菌的去离子水制备所有测试化合物,并通过口服管饲法施用给大鼠。在施用测试化合物后,将大鼠单独地放到代谢笼中,以便收集 0 至 6 小时、6 至 24 小时、24 至 48 小时和 72 至 96 小时的尿液。在整个实验过程中观察动物是否有中毒的临床征象。每次实验结束时(施用化合物后 96 小时)都要进行粗解剖,并保留每个动物的血浆和肝脏样品。

[0292] 通过氟核磁共振方法,以内标物为基础,对每只动物在每个时间点的每份尿液样品的母体化合物或其代谢物的浓度进行测量。

[0293] 将根据上述测试得到的生物累积性数据记录于下面的表 2 中。

[0294] 表 2

[0295]

	T _{1/2} (h)	回收率% (96h)	化合物相关性 效应
C-1	~ 550	6	肝肿大
C-2	29	40	肝肿大
C-3	95	5	肝肿大
化合物 1	10	73	-
化合物 2	12	96	-
化合物 3	12	100	-
化合物 4	15	50	-
化合物 5	11	97	-
化合物 6	11	100	-
化合物 7	10	100	-
化合物 8	12	82	-
化合物 9	31	42	肝肿大
化合物 10	10	99	-
化合物 11	12	84	-
化合物 12	11	95	-
化合物 13	11	94	-
化合物 14	24	32	肝肿大
化合物 15	8	95	-
化合物 16	13*	65*	-

[0296] * 在尿液中未观察到母体化合物。T_{1/2} 和回收率%均基于主要代谢物 -C₃F₇-O-CHFCOO- 的消除情况而计算。T_{1/2} 是在生物系统中特定物质的含量通过生物过程降到其值一半时所需的时间,在这种情况下清除率近似符合指数关系。在这些实例中,通过指数函数的最小二乘曲线拟合来计算 T_{1/2} 的值 ($y = Ae^{Bx}$, $T_{1/2} = 0.693/B$), 其中 y 表示尿液中被分析物的浓度, x 表示以小时为单位的时间。

[0297]

表 3

	C-1	C-2	C-3	1	2 (140mmol)	3	4	5	6
聚合时间 (分钟)	101	77	87	74	109	69	82	73	81
平均粒径 (nm)	111	118	113	110	129	115	109	122	122
SSG (g/cm ³)	2.166	2.165	2.149	2.169	2.157	2.165	2.163	2.169	2.175
固体含量 (重量%)	9.9	10.0	10.3	10.3	9.7	10.1	10.2	10.0	7.1

[0298]

表 3 (续)

	7 (140mmol)	8	9	10	11	12	13	14 (140mmol)	15
聚合时间 (分钟)	73	79	72	72	82	82	83	75	78
平均粒径 (nm)	129	115	113	102	126	108	128	127	105
SSG (g/cm ³)	2.159	2.167	2.165	2.166	2.168	2.167	2.164	2.151	2.154
固体含量 (重量%)	10.1	10.0	10.2	10.1	10.2	10.3	10.2	8.1	10.

[0299] 涂层实例

[0300] 使用的 PTFE 分散体：

[0301] 分散体 A:

[0302] 按照 EP30663 中所述的方法使 TFE 进行聚合反应,从而获得 PTFE 颗粒含量为约 58 重量%的浓缩 PTFE 分散体 A。在基于固体重量而言为 5 重量%的非离子表面活性剂 (Triton[®]X100) 存在的情况下,经根据 DE19857111 所述的方法进行离子交换后,该分散体还包含少量 (少于 1ppm) 的全氟辛酸铵。在浓缩前要加入基于固体重量而言为 2000ppm 的阴离子表面活性剂 (Hostapur[®] SAS30)。

[0303] 分散体 B:

[0304] 按照 EP30663 所述的方法使 TFE 进行聚合反应,从而获得 PTFE 颗粒含量为约 58 重量%的浓缩 PTFE 分散体 B。在基于固体重量而言为 5 重量%的非离子表面活性剂 (Triton[®]X100) 存在的情况下,经根据 DE19857111 所述的方法进行离子交换后,该分散体还包含 100ppm 的 2,4,6,8- 四氧杂全氟癸酸铵 ($\text{CF}_3-(\text{OCF}_2)_4-\text{COONH}_4$)。在浓缩前要加入基于固体重量而言为 2000ppm 的阴离子表面活性剂 (Hostapur[®] SAS30)。

[0305] 分散体 C:

[0306] 按照 EP30663 所述的方法使 TFE 进行聚合反应,从而获得 PTFE 颗粒含量为约 58 重量%的浓缩 PTFE 分散体 C。在基于固体重量而言为 5 重量%的非离子表面活性剂 (Triton[®]X100) 存在的情况下,经根据 DE19857111 所述的方法进行离子交换后,该分散体还包含 3ppm 的 2,4,6,8- 四氧杂全氟癸酸铵 ($\text{CF}_3-(\text{OCF}_2)_4-\text{COONH}_4$)。在浓缩前要加入基于固体重量而言为 2000ppm 的阴离子表面活性剂 (Hostapur[®] SAS30)。

[0307] 涂层的制备

[0308] 使用丙酮对平滑铝板和喷砂后的铝板 (100×100×1mm) 进行脱脂处理,然后进行涂覆。使用下述双层涂覆体系:

[0309] 底漆涂层

[0310] 通过将 67.8 份含有聚酰胺酰亚胺粘结剂 (PAI) 的 Greblon[™] 黑基浓缩物 (得自 Weilburger Lackfabrik J.Grebe GmbH),17.24 份表 4 中所示的 PTFE 分散体 A、B 或 C 以及 14.96 份去离子水进行混合,来制备用于底漆涂层的组合物。在该涂料组合物中,PAI 与 PTFE 的重量比为 1:1。使用 Binks[™] 96 型喷枪 (Binks[™] Model 96 spray gun),通过在 2 巴的压力下进行喷涂,将底漆涂层组合物涂覆到铝板上,以便获得厚度为约 15-20 μm 的干燥涂层。将涂覆后的铝板在 90°C 下干燥 5 分钟,然后冷却至室温。

[0311] 表涂层

[0312] 通过将 13.10 份 Greblon[™] Antistic 表涂层浓缩物 (Greblon[™]Antistic Topcoat Concentrate) (可得自 Weilburger Lackfabrik J.Grebe GmbH)、72.0 份 PTFE 分散体和 14.9 份去离子水进行混合,来制备用于表涂层的组合物。用于表涂层的组合物不含 PAI。按照上述方式,使用喷枪将表涂层组合物涂覆到具有底漆涂层的铝板上,以便获得厚度为 25-35 μm 的干燥涂层。将涂覆后的铝板在 90°C 下干燥 5 分钟,然后在 250°C 下干燥 10 分钟,最后将涂覆后的铝板在 400°C 下烧结 10 分钟。

[0313] 结果

[0314] 将获得的涂覆后的样品进行测试,并且将测试结果示于下表 4 中。

[0315] 表 4:测试结果

[0316]

分散体	分散体 A	分散体 B	分散体 C
平滑的二道底漆涂层			
交叉划线测试	2	3	3
水煮测试	2	4	2
盐水煮测试	4	3	3
平滑的底漆涂层			
交叉划线测试	2	1	1
水煮测试	1	2	2
盐水煮测试	2	2	2
经过喷砂处理的二道底漆涂层			
交叉划线测试	1	2	1
水煮测试	1	2	2
盐水煮测试	1	2	1
经过喷砂处理的底漆涂层			
交叉划线测试	1	1	1
水煮测试	1	2	1
盐水煮测试	1	2	1
圆珠笔测试	3+	4	3+

[0317] > 划线测试 :0 = 优质 /5 = 劣质

[0318] > 圆珠笔测试 :0 = 劣质 /9 = 优质