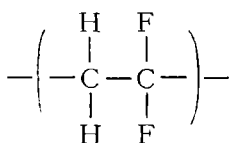


防腐涂层用的方法

本专利是介绍防腐涂层的方法及该涂层须要用的成分。较特殊地涉及到使用通过氟乙烯树脂和四氟乙烯树脂混合制备的成分的防腐涂层。

众所周知，氟乙烯树脂是氟树脂三类，可用如下结构式来表示：



并且是热塑型塑料。由于在分子链中交替存在氢和氟原子，树脂具有许多不同的特性，这些特性在常用的合成树脂以及叙述过的树脂是不存在。尤其，氟乙烯树脂在机械特性（例如抗张强度、抗冲击、抗磨等）是极好的。它们在抗化学方面也是优秀的，而另外还有好的热稳定性，因此具有熔化可加工性，这是其它氟化物树脂没有的。因为这样杰出的特性，近来氟乙烯树脂已经被注意到用作为各种仪器的防腐蚀衬料和防护涂层以及用在化学工业上。

至于防腐特性，该树脂除了受常温下发烟硫酸、发烟硝酸和高温下浓硫酸腐蚀外，树脂很好地抗许多有机酸、碱强氧化剂和卤素。

除氟乙烯树脂受到强极性的溶剂（例如丁胺、二甲基乙酰胺（dimethylacetamide）丙酮等）的影响外，它们在防脂族烃、芳烃、乙醇有机溶剂、有机酸等也几乎显示出理想的耐久性。这种防有机溶剂的耐久性胜过普通的防腐合成树脂（如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、酚醛树脂、环氧树脂，呋喃

树脂等）。

因此，氟乙烯树脂对在浓度和温度广阔范围内的各种化学试剂显示出极好的防腐特性。然而，当氟乙烯树脂单用作各种仪器的衬料或防护涂层的时候，它在合成的衬料和涂层中产生不可避免的缺点。这方面的原因如下：（1）因为氟乙烯当它从其熔融状态冷却到固化状态时，产生较大量的收缩，如果须要涂层的基底金属在其表面有小曲率半径的任何凹面的部分，在凹面部分涂层的过程中产生许多真空泡沫，或者涂层膜从基底金属脱落，如果在涂层和金属之间的界面上产生真空间隙；（2）既使涂层本身不腐蚀或被溶剂膨胀，当水渗透到涂层弄湿了在涂层和金属之间界面上的时候，该涂层膜产生水泡降低了膜层与基底金属的附着力，结果防腐仪器的寿命就短。

水渗透过涂层膜或多或少是在每种合成树脂材料中可观察到的平常现象。55微米的氟乙烯树脂膜示出每24小时 $24.4\text{g}/\text{m}^2$ 在 40°C 和90%的渗潮度条件下测出（按照日本工业标准JIS—ZO208）。虽然这个值比起其它的合成树脂是很小，但是当水温度高时及水的质量变纯时较容易发生这种现象。因此，为了扩大采用氟乙烯树脂的防腐涂层的适用范围和延长这种涂层仪器的寿命，必然地要求改进该涂层的成分，用这样的方法使氟乙烯树脂的容积收缩和水渗透作用可以充分地禁止）。

作为一种禁止合成树脂的容积收缩的方法，通常采取在树脂中填入无机物质。本发明者也作过用锌、铁、不锈钢、铝、三氧化

二铬、二氧化钛、碳酸钙、石墨等作为氟乙烯树脂的填料的试验。但是，这些物质随便那一个都没有充分地解决氟乙烯的容积收缩的问题，同样，采用改进合成树脂质量的观点，在那里实行各种改良或变性，例如，把丁二烯和丙烯腈的树脂与苯乙烯树脂混合，以改进其强度或氯乙烯与醋酸乙烯共聚，以改进造型的柔软性。然而，这样的一些改良未必达到合成物质所要求的改进，并且只能在特殊用途的树脂的极限混合方面有效。测量毫不暗示氟乙烯的容积收缩和水不渗透性的改进。除此之外，也知道从氟乙烯和六氧丙烯共聚得到的“Viton”（是美国DuPont de Nemour 制造产品的商标）和从氟乙烯和氯三氟乙烯共聚得到的“Kel-F 弹性体”（是美国的Minnesota 矿业和制造公司产品的商标）。然而，这些共聚物在特性方面是与氟乙烯树脂不同并且对于改进氟乙烯的容积收缩和水不渗透性无任何关系。

因此，提供氟乙烯的成份（这种成分具有最小的容积收缩和理想的水不渗透性，并且这是适合防腐涂层）是本发明的一个目的。提供一种通过以适当的混合比率使氟乙烯树脂和四氟乙烯混合制备的并且有上述要求的极好特性的氟乙烯组份是本发明的另一目的。

提供一种利用上述涂层成份涂防腐涂层的方法还是本发明的另一个目的。

前面所叙述的目的和本发明的其他目的将通过下列本发明物和一些被提出的试验结果一起比较详细的叙述就更显而易见。

四氟乙烯树脂（在本发明物中）不顾其优秀的防腐特性已经很少用来作为防腐涂层或衬料，因为它的熔化温度比氟乙烯树脂高得多，此外，不可能形成无针孔的完美的涂层层膜。由于这点，人们认为把四氟乙烯树脂和氟乙烯树脂进行混合，来改进其中之特性是不合宜的。既使配制四氟乙烯树脂和氟乙烯树脂的混合物是可能的话，但是存在着用这种材料作涂层预测到技术上的困难。

但是，本发明者发现，如果用适当比率把四氟乙烯树脂与氟乙烯树脂混合，在得到足够厚的涂层膜方面一点也不困难，这种厚的涂层膜完全没有单用氟乙烯涂层时的缺点，同时保留氟乙烯树脂的特性，

氟乙烯树脂在这里涉及到不仅是氟乙烯的均聚物，而且是其中含有多于95%克分子氟乙烯的并且有相同的氟乙烯均聚物的共聚物。应用与氟乙烯共聚作用的共聚单体的样品是四氟乙烯、六氟丙烯、一氯三氟乙烯（Monochlorotrifluoro-ethylene）和氟乙烯。

对氟乙烯涂层来说有两种涂层技术：一种是“干涂层方法”，而另一种是“湿涂层方法”。干涂层方法包含把氟乙烯的粉末涂在预先加热基底金属表面上，而后加热该金属随后涂料就熔化，因此在基底金属形成一层涂层膜。湿涂层方法包含通过在有机溶剂中分散和悬浮氟乙烯树脂的粉末制备液体，然后把悬浮的液体涂在没有预先加热的基底金属上并最后加热到熔化此涂料就形成涂层膜。两种方法随便那一种都适用于本发明。

现在将在下面说明用干方法的本发明的氟乙烯树脂成份的涂层。粉末成份是由氟乙烯树脂重量100分和四氟乙烯重量5—30分配制的。在这种情况下，少于四氟乙烯树脂含量的重量5分是不能把氟乙烯树脂的缺点改进到足够程度。用多于含量重量5分时，涂层成分变成难于熔化，如果不能形成良好膜。在配制涂层成分的时候，根据需要也可以加入小量的防腐色料（如三氧化二铬）。

用乳剂聚合作用还是用悬乳聚合作用可制备出来用于干涂层的氟乙烯树脂，被规定为：合成出来的聚合物具有的粒度主要分布在从100—200筛眼。（按照Taylor 标准），而聚合度用稀溶液的特性粘度 η_1 来表示，其变化范围从0.6—1.4。当 η_1 是低于0.6的时候，要得到良好的涂层膜，熔融成分的粘度是很低的，因此得到的涂层的强度是低的。当 η_1 大于1.4的时候，在熔融时成份的粘度

是很高，这个不适合采用干涂层法。特性粘度的最佳范围是从0.8—1.2。在这里用来表示聚合度的特性粘度用下式表示

$$\eta_1 = 1/CL_n(t/t_0)$$

(其中C为0.4值； L_n 为自然对数； t_0 为在30℃测量的二甲基甲酰胺的粘度；与t为在30℃测量的、浓度0.4g/100cc的氟乙烯的二甲基甲酰胺溶液的粘度)。

要用的四氟乙烯树脂的粒子大小是比直径小于325筛眼的细粉末好一点。这样的四氟乙烯树脂与少量的色料(如果需要的话)一起加到氟乙烯树脂粉末中。放入一个V型拌合器并在那里混合2个多小时。如果能得到充分均匀的涂层成分。

在按照本发明用干涂层方法涂上涂层成分之前，要涂层的基底金属放在温度从280℃—300℃的加热炉子中预先加热。当金属充分与均匀地加热的时候，便取出炉外。然后把涂层的成分涂在要被涂层的金属所要求的表面上，然后再把金属放入炉中，以在280℃—300℃熔化成分。在形成涂层膜的时候涂上的金属从炉中取出，在空气或其它介质中进行冷却，藉此完成涂层工序。

用按照本发明的涂层成分所得到的涂层膜发现，完全消除了由于在涂层时产生的真空起泡或者应用该产品时由于水的渗透而产生水泡(如在单用氟乙烯涂层膜的情况所示)。因此，大体上消除掉涂层膜的普通缺点。由于水渗透涂层而起泡的试验如下：在金属板的一面涂氟乙烯树脂涂层材料，然后将涂层板装在装置中进行沸水试验，藉此金属表面露在大气中并且涂层表面与100℃开水蒸气接触，单用氟乙烯树脂的涂层膜由于水的渗透在从开始试验的10个小时内就产生起泡，同时，当小刀口插入涂层表面时，看出薄膜对金属板的附着力是显著减少。与这相反，按照本发明的涂层膜经过300小时之后或更多的沸水试验不产生起泡并且从小刀口试验可以看出涂层对金属板的附着力不减少。实际上，在10小时沸水试验中由于水渗

透产生起泡的涂层，估计，用在任何仪器(受热60℃以上)上使用的涂层，其寿命很短、大约6个月。从这点，可以想象到，本发明的涂层将保护仪器和这些涂层的使用寿命可达10年或者更长些。而且，按照本发明的涂层在涂到必须涂的物体上在使用时期内不产生热分解，并且充分地保留氟乙烯树脂的各种特性(例如强度、韧性、抗蠕变、抗磨等)。

其次将介绍用湿涂层方法按照本发明氟乙烯树脂成份的涂层。氟乙烯树脂按重量100分，四氟乙烯树脂按重量5到100分和防腐色料(根据需要)按重量1到100分(例如三氧化二铬)分散和悬浮在按重量为250到750分的有机溶剂中，以制备成液体或浆糊形的涂层成分。

适用于湿涂层的氟乙烯树脂通过或者乳胶聚合作用或者悬浮体聚合作用产生的，假定合成聚合物颗粒的尺寸少于150筛眼，并最好是少于200个筛眼，而特性粘度 η_1 0.6到3.0。

要用的四氟乙烯树脂最好是半径小于325个筛眼的细粉末。

用于这种用途的有机溶剂从酮和酯型溶剂中选择。使用沸点为100°到200℃(低沸点溶剂)酮或酯型有机溶剂的合剂是特别有效，并且在温度50℃到150℃能溶解氟乙烯树脂，而用沸点为150℃到350℃(高沸点溶剂)的酮和酯型有溶剂，并能在合剂比10：90到50：50时温度为100℃到170℃溶解氟乙烯。然而，本发明物是不单独限制这种合剂溶剂。低沸点溶剂的样品是γ-丁内酯、双丙酮醇等。高沸点溶剂是酞酸二甲酯、酞酸二乙酯等等。

用湿涂层法比用干涂层法有较高的氟乙烯树脂的特性粘度 η_1 的上限与要加入较大量的四氟乙烯树脂的理由是，用湿涂层方法时，在那里用在高温处理时溶解氟乙烯树脂的有机溶剂，同时，在通过熔化成分形成涂层膜的过程中，在涂层成分中仍保留着一定量

溶剂，即使氟乙烯树脂的特性粘度是高的，熔化成成分的粘度不增大。此外，可以用按四氟乙烯树脂的重量30分多些得到均匀涂层，虽然，当四氟乙烯树脂的含量超过重量100分的时候，实际上可能得到不均匀的涂层。

用湿涂层法与干涂层法的唯一不同点是，液体或浆糊的成分涂在不经预先加热的基底金属的要求表面上。

为了使工作人员能熟练技术，以减少本发明物的实践，介绍下列的实验例子。然而，理解到本发明物不单限制到这些实例。

实例 1

把下列的成分放到V形换合器并混合5小时，以使用干涂层法制备出很均匀的粉末成分。

	按重量，分
氟乙烯树脂*	100
四氟乙烯树脂**	15
三氧化二铬粉末	1

*用悬浮聚合法得到氟乙烯的均聚物并且特性粘度 η_1 为0.93。

**颗粒尺寸325个筛眼以下。

把上述的涂层成分在预先砂磨和预加热到280℃的生铁的2吋隔膜阀的内表面上，其后再把阀放到温度为280℃的熔炉中。30分钟之后形成熔融状态并把阀拿出炉外以便使涂层膜冷却到固态。不管阀的内表面形成复杂的曲线表面，发觉在合成涂层中没有产生真空泡沫。

作为一种成分，通过用上述的成分，在如同上述的条件下作成涂层，从这种成分除去四氟乙烯树脂。当冷却时在阀内平面的小曲率半径凹地方上产生了无数的真空泡沫。

实例 2

制备两个直径为150毫米，厚度为3毫米的铁盘。两个铁盘都在一个表面上喷砂，以去掉铁锈，而然后预热到280℃。其中之一铁盘在其喷砂的表面用粉末成分按本

发明物如实例1涂到大约1毫米厚。另一个铁盘用如同实例1的方法只涂氟乙烯粉末。

然后把两个盘装在设备中作沸水试验，藉此，铁盘的未涂层表面暴露在大气，而涂层的表面与100℃水蒸气接触。它证明，在5小时之后涂上氟乙烯树脂的产生膨胀，同时按照小刀口试验涂层膜对基底金属的附着力减少，同时按照本发明的涂层既使在沸腾300小时之后不产生起泡并且不减少可能观察到的附着力。

实例 3

把下列拼料装在球磨机中并在常温混合16个小时，以使用湿涂层法制备均匀的液体成分。

	按重量，分
氟乙烯树脂*	100
四氟乙烯树脂**	40
三氧化二铬粉末	5
双丙酮醇	70
酞酸二甲酯	250

*用乳胶聚合作用得到氟乙烯均聚物，其特性粘度 η_1 为1.6颗粒尺寸为325个筛眼以下。

**颗粒尺寸为325个筛眼以下。

实例2采用的铁盘在其一个表面上用喷射法将上述液体成份沉积到0.2毫米厚，然后放入温度270℃的热炉子里。加热30分之后。当发现涂层成分成熔融状态的时候，把盘拿出炉外并留在冷的地方让熔融状态凝固。随后再进行喷涂，加热到熔融，和冷却到凝固重复进行，并最后得到0.5毫米厚的涂层。

因此涂层的铁盘要如同上述实例2进行一样作沸水试验。结果是，既使在300小时之后没有产生起泡并不减少从小刀口试验能看出的薄膜在基底金属上的附着力。在与那对比，从上述成分得到的涂层，除四氟乙烯树脂外，在正确的同样条件下在8小时沸腾之后产生起泡并减少其在基底金属上的附着

力。

几点要求：

1. 制备防腐涂层的方法如下：

a. 用均匀地分散和悬浮方法制出的100分（重量比）氟乙烯均聚合物（其颗粒范围从100到200个筛眼，特性粘度0.6—3.0和四氟乙烯树脂（颗粒尺寸325个筛眼或者低些）来制备涂层组合料。接着制备在温度为50—150℃能溶解氟乙烯树脂的低沸点溶剂和在合剂比10：90到50：50的温度为100°到170℃能溶解氟乙烯树脂的高沸点溶剂。

b. 把该涂层成分至少涂在须涂的物体的一个表面上。

c. 把整个物体加热，以便贴在其上涂

层成分熔化；和

d. 其次把涂层冷却到使该涂层凝固。

2. 按照第1点要求的方法，这里所说的低沸点溶剂具有沸点范围为100到200℃并且从由γ-丁内酯和双丙酮醇组成的组中挑选出来的。

3. 按照第1点要求的方法，在这里所说的高沸点溶剂具有沸点范围为150到350℃并且从由酞酸二甲酯和酞酸二乙酯组成的组中挑选出来的。

4. 按照第1点要求的方法，在这里提出按重量250到750分的溶剂。

译自“美国专利”3,765,932”