



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107304323 A

(43)申请公布日 2017. 10. 31

(21)申请号 201610246728.1 *C08F 220/22*(2006.01)
(22)申请日 2016.04.20 *C08F 220/18*(2006.01)
(71)申请人 大金工业株式会社 *C08F 220/28*(2006.01)
地址 日本,大阪府 *C08F 220/06*(2006.01)
(72)发明人 南晋一 福森正树 山本育男
榎本孝司 曾鑫
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
代理人 龙淳 程采
(51) Int. Cl.
C09D 133/12(2006.01)
C09D 133/08(2006.01)
C09D 133/14(2006.01)
C09D 5/16(2006.01)
C08F 220/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

水性涂料组合物和涂装物品

(57)摘要

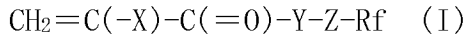
一种水性涂料组合物,其含有:(1)含氟丙烯酸聚合物,其具有源自含氟单体(a)的重复单元和源自非氟(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺单体(b)的重复单元;和(2)水性介质。其中,含氟单体(a)为式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{Z}-\text{Rf}(\text{I})$ 所示的化合物[式中,X为氢原子,Y为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$,Z为直接键合或二价的有机基团,Rf为碳原子数1~20的氟代烷基]。水性涂料组合物能够赋予优异的拨水拨油性、防污性和去污性,特别是能够赋予针对油性污垢的优异的防污性和去污性。

1. 一种水性涂料组合物,其特征在于,含有:

(1)含氟丙烯酸聚合物,其具有源自含氟单体(a)的重复单元和源自非氟单体(b)的重复单元;和

(2)水性介质,

含氟单体(a)为下式(I)所示的化合物,



式中,X为氢原子,Y为-O-或-NH-,Z为直接键合或二价的有机基团,Rf为碳原子数1~20的氟代烷基,

非氟单体(b)含有具有碳原子数1~6的直链状或支链状的烃基的非氟(甲基)丙烯酸酯或非氟(甲基)丙烯酰胺单体。

2. 根据权利要求1所述的水性涂料组合物,其特征在于:

在含氟单体(a)中,Rf的碳原子数为1~6。

3. 根据权利要求1或2所述的水性涂料组合物,其特征在于:

非氟单体(b)含有(b1)非氟交联性单体和(b2)非氟非交联性单体的组合,非氟交联性单体(b1)和非氟非交联性单体(b2)为非氟(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺单体。

4. 根据权利要求3所述的水性涂料组合物,其特征在于:

非氟交联性单体(b1)为式: $\text{CH}_2=\text{CX}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^1-\text{Z}^1-\text{W}$ 所示的化合物,

式中, X^1 为氢原子、甲基或除氟原子以外的卤原子,例如氯原子、溴原子和碘原子, Y^1 为-O-或-NH-, Z^1 为直接键合或二价的有机基团,W为羟基、环氧基、氯甲基、封端异氰酸酯基、氨基、羧基、酰肼基或三聚氰胺基;

非氟非交联性单体(b2)为式: $\text{CH}_2=\text{CA}^{11}\text{COOA}^{12}$ 所示的丙烯酸酯,

式中, A^{11} 为氢原子、甲基或除氟原子以外的卤原子,例如氯原子、溴原子和碘原子, A^{12} 为碳原子数1~6的直链状或支链状的烃基。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的水性涂料组合物,其特征在于:

含氟丙烯酸聚合物不具有源自具有碳原子数7以上的直链状或支链状的烃基的非氟(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺单体的重复单元。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的水性涂料组合物,其特征在于:

水性涂料组合物含有(3)表面活性剂和(4)固化剂的至少一种。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的水性涂料组合物,其特征在于:

在含氟丙烯酸聚合物中,单体(a)的量相对于聚合物为0.1~50重量%,单体(b)的量相对于聚合物为10~95重量%,单体(a)与单体(b)的重量比为1:1~1:30,含氟丙烯酸聚合物以固态成分计的量相对于水性涂料组合物为0.01~60重量%。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的水性涂料组合物,其特征在于:

含有不含氟原子的拨水性化合物。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的水性涂料组合物,其特征在于:

含氟的聚合物仅为所述含氟丙烯酸聚合物。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的水性涂料组合物,其特征在于:

水性涂料组合物不含硅原子,水性涂料组合物不含氟代烯烃,并且含氟丙烯酸聚合物不具有聚氧亚烷基。

11. 一种权利要求1~10中任一项所述的水性涂料组合物的制造方法,其特征在於:
通过乳液聚合法或溶液聚合法制造含氟丙烯酸聚合物。

12. 根据权利要求11所述的制造方法,其特征在於:
包括在制造含氟丙烯酸聚合物后,添加水使含氟丙烯酸聚合物分散在水中的步骤。

13. 一种涂装物品的制造方法,其特征在於:
将权利要求1~10中任一项所述的水性涂料组合物涂布在物品上。

水性涂料组合物和涂装物品

技术领域

[0001] 本发明涉及防污性优异的水性涂料组合物和表面被覆有该组合物的涂装物品。

背景技术

[0002] 在现有技术中,金属、无机、塑料、木材、纸、皮革、纤维等制品出于保护其表面、赋予设计性和功能性等目的进行表面被覆,开发了多种涂料。

[0003] 日本专利第4213257号公开了一种使用了含氟共聚物的防污性的涂料和清漆,该含氟共聚物由氟代烯烃15~85摩尔%、全氟烷基丙烯酸酯系单体0.1~20摩尔%和半缩醛酯2~50摩尔%等构成。

[0004] 日本专利第4967190号公开了一种水性涂料组合物,其含有:将具有多氟烷基的含氟单体0.1~99%、具有酮羰基或醛羰基的非氟单体0.1~80%和其它的非氟单体1~99%共聚而得到的含氟聚合物;和将氟代烯烃聚合而得到的其它的含氟聚合物。

[0005] 但是,在这些涂料中,存在特别是针对油性污垢无法获得充分的防污性的问题。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利第4213257号

[0009] 专利文献2:日本专利第4967190号

发明内容

[0010] 本发明的目的之一在于提供一种防污性优异的水性涂料组合物以及表面被该组合物被覆的涂装物品。

[0011] 本发明涉及含有(1)具有源自含氟单体(a)的重复单元和源自非氟单体(b)的重复单元的含氟丙烯酸聚合物和(2)水性介质的水性涂料组合物。

[0012] 本发明提供一种水性涂料组合物,其含有:

[0013] (1)含氟丙烯酸聚合物,其具有源自含氟单体(a)的重复单元和源自非氟单体(b)的重复单元;和

[0014] (2)水性介质,

[0015] 含氟单体(a)为下式(I)所示的化合物,

[0016] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{Z}-\text{Rf}$ (I)

[0017] 式中,X为氢原子,Y为-O-或-NH-,Z为直接键合或二价的有机基团,Rf为碳原子数1~20的氟代烷基,

[0018] 非氟单体(b)含有具有碳原子数1~6的直链状或支链状的烃基的非氟(甲基)丙烯酸酯或非氟(甲基)丙烯酰胺单体。

[0019] 发明效果

[0020] 本发明的水性涂料组合物通过被覆在基材上,能够赋予优异的拨水拨油性、防污性和去污性,特别是赋予针对油性污垢的优异的防污性和去污性。

具体实施方式

[0021] 水性涂料组合物含有(1)含氟丙烯酸聚合物和(2)水性介质。

[0022] 水性涂料组合物还可以含有(3)表面活性剂和(4)固化剂的至少1种。

[0023] 水性涂料组合物还可以含有(5)其它的成分。

[0024] (1)含氟丙烯酸聚合物

[0025] 含氟丙烯酸聚合物具有源自含氟单体(a)的重复单元和源自非氟单体(b)(特别是非氟(甲基)丙烯酸酯或非氟(甲基)丙烯酰胺单体)的重复单元。

[0026] 含氟丙烯酸聚合物形成水性涂料组合物的清漆或漆料。

[0027] (a)含氟单体

[0028] 含氟单体通常为具有氟代烷基或氟代烯基和丙烯酸基、甲基丙烯酸基或 α -取代丙烯酸基的聚合性化合物。所谓“ α -取代丙烯酸基”是指丙烯酸基的 α 位的氢原子被Cl、Br、I、F、CN、CF₃等基团取代的基团。

[0029] 氟代烷基优选为全氟烷基,碳原子数为1~20。氟代烯基优选为全氟烯基,碳原子数为2~6。

[0030] 含氟单体为下式(I)所示的化合物,

[0031] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{Z}-\text{Rf}$ (I)

[0032] [式中,X为氢原子,Y为-O-或-NH-,Z为直接键合或二价的有机基团,Rf为碳原子数1~20的氟代烷基]。

[0033] 在含氟单体的通式(I)中,X为氢原子。X可以为氢原子、碳原子数1~21的直链状或支链状的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、CFX¹X²基(其中,X¹和X²为氢原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子)、氰基、碳原子数1~21的直链状或支链状的氟代烷基、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基。

[0034] Y优选为-O-。

[0035] Z例如可以为直接键合、碳原子数1~20的直链状或支链状脂肪族基团(特别是亚烷基)、例如式-(CH₂)_x- (式中,x为1~10)所示的基团、或者式-R²(R¹)N-SO₂-或式-R²(R¹)N-CO-所示的基团(式中,R¹为碳原子数1~10的烷基,R²为碳原子数1~10的直链亚烷基或支链状亚烷基)、或者式-CH₂CH(OR³)CH₂-(Ar-O)_p- (式中,R³表示氢原子或碳原子数1~10的酰基(例如甲酰基或乙酰基等),Ar表示根据需要具有取代基的亚芳基,p表示0或1)所示的基团、或者式-CH₂-Ar-(O)_q- (式中,Ar为根据需要具有取代基的亚芳基,q为0或1)所示的基团、-(CH₂)_m-SO₂-(CH₂)_n-基或-(CH₂)_m-S-(CH₂)_n-基(其中,m为1~10,n为0~10)。

[0036] Z优选为碳原子数1~10的脂肪族基团、碳原子数6~18的芳香族基团或环状脂肪族基团、-CH₂CH₂N(R¹)SO₂-基(其中,R¹为碳原子数1~4的烷基)、-CH₂CH(OZ¹)CH₂(Ph-O)_p-基(其中,Z¹为氢原子或乙酰基,Ph为亚苯基,p为0或1)、-(CH₂)_n-Ph-O-基(其中,Ph为亚苯基,n为0~10)、-(CH₂)_m-SO₂-(CH₂)_n-基或-(CH₂)_m-S-(CH₂)_n-基(其中,m为1~10,n为0~10)。脂肪族基团优选为亚烷基(特别是碳原子数1~4,例如为1或2)。芳香族基团或环状脂肪族基团可以为取代或非取代。S基或SO₂基可以直接与Rf基键合。

[0037] Rf基优选为全氟烷基。Rf基的碳原子数为1~20,优选为1~6,更优选为4~6,特别是6。可以使用Rf基的碳原子数为1~20的含氟单体,但含氟单体优选仅由Rf基为碳原子数4

~6、特别是6的化合物构成。Rf基的例子为 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}_8\text{F}_{17}$ 等。

[0038] 在本发明中,含氟单体优选不含含氟烯烃(例如偏氟乙烯)。水性涂料组合物优选不含含氟烯烃(以及由含氟烯烃形成的重复单元)。含氟单体优选仅由式(I)的化合物构成。

[0039] 作为含氟单体的具体例,例如可例示以下物质,但并不限定于这些例子。

[0040] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$

[0041] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Rf}$

[0042] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{N}(-\text{CH}_3)\text{SO}_2-\text{Rf}$

[0043] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{N}(-\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2-\text{Rf}$

[0044] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(-\text{OH})\text{CH}_2-\text{Rf}$

[0045] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(-\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2-\text{Rf}$

[0046] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{Rf}$

[0047] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$

[0048] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$

[0049] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$

[0050] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$

[0051] [上述式中,Rf为碳原子数1~20的氟代烷基。]

[0052] (b)非氟单体

[0053] 在本发明中,使用不具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺单体(即,不具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯或不具有氟原子的(甲基)丙烯酰胺)。

[0054] 非氟单体含有非氟(甲基)丙烯酸酯或非氟(甲基)丙烯酰胺单体,或者仅由其构成。

[0055] 非氟(甲基)丙烯酸酯或非氟(甲基)丙烯酰胺单体具有碳原子数1~6的非环状的(直链状或支链状的)烃基。

[0056] 含氟丙烯酸聚合物优选不具有源自具有碳原子数7以上的直链状或支链状的烃基的非氟(甲基)丙烯酸酯或非氟(甲基)丙烯酰胺单体的重复单元。例如含氟丙烯酸聚合物优选不含(甲基)丙烯酸硬脂酯。通过不具有源自具有碳原子数7以上的直链状或支链状的烃基的非氟(甲基)丙烯酸酯或非氟(甲基)丙烯酰胺单体的重复单元,能够充分地形成良好的涂膜。

[0057] 非氟单体(b)优选为(b1)非氟交联性单体和(b2)非氟非交联性单体的组合。

[0058] (b1)非氟交联性单体

[0059] 非氟交联性单体优选为非氟交联性(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺单体。

[0060] 非氟交联性单体优选为具有反应性基团的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺。反应性基团优选为含活泼氢的基团或活泼氢反应性基团,例如羟基、环氧基、氯甲基、封端异氰酸酯基、氨基、羧基、酮基、酰肼基和三聚氰胺基。非氟交联性单体优选为含活泼氢的单体(例如具有羟基、氨基、羧基、酮基、酰肼基和/或三聚氰胺基的单体)或含活泼氢反应性基团的单体(例如具有环氧基、氯甲基、封端异氰酸酯基、羧基和/或酰肼基的单体),更优选为含活泼氢的单体。特别优选的反应性基团为羟基。

[0061] 具有反应性基团的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺优选为式: $\text{CH}_2=\text{CX}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^1-\text{Z}^1-\text{W}$ 所示的化合物,

[0062] [式中, X^1 为氢原子、甲基或除氟原子以外的卤原子(例如氯原子、溴原子和碘原子), Y^1 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$, Z^1 为直接键合或二价的有机基团, W 为羟基、环氧基、氯甲基、封端异氰酸酯基、氨基、羧基、酮基、酰肼基或三聚氰胺基]。

[0063] 具有羟基的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺特别优选式: $\text{CH}_2=\text{CX}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^1-\text{Z}^1-\text{OH}$ 所示的化合物,

[0064] [式中, X^1 为氢原子、甲基或除氟原子以外的卤原子(例如氯原子、溴原子和碘原子), Y^1 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$, Z^1 为直接键合或二价的有机基团]。

[0065] Z^1 例如可以为碳原子数1~20的直链状或支链状脂肪族基团(特别是亚烷基),例如式 $-(\text{CH}_2)_x-$ (式中, x 为1~10)所示的基团。

[0066] 作为非氟交联性单体,例如可以例示:N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-2-羟丙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟丁基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟乙酯、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸-3-氯-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-2-乙酰乙酰氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。

[0067] (b2)非氟非交联性单体

[0068] 非氟非交联性单体优选为非氟非交联性(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺单体。非氟非交联性单体含有具有碳原子数1~6的直链状或支链状的烃基的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺单体,或者仅由其构成。非氟非交联性(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺单体可以含有其它的烃基,例如环状烃基。

[0069] 非氟非交联性(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺单体优选为式: $\text{CH}_2=\text{CX}^2-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^2-\text{Z}^2$ 所示的化合物,

[0070] [式中, X^2 为氢原子、甲基或除氟原子以外的卤原子(例如氯原子、溴原子和碘原子), Y^2 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$, Z^2 为烃基]。

[0071] Z^2 可以为碳原子数1~30的烃基。 Z^2 优选为碳原子数1~6的烃基(例如直链状或支链状的烷基)。

[0072] 非氟非交联性(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺单体可以为具有碳原子数1~6的直链状或支链状的烃基的(甲基)丙烯酸酯。例如非氟非交联性单体可以为式: $\text{CH}_2=\text{CA}^{11}\text{COOA}^{12}$ 所示的丙烯酸酯,

[0073] [式中, A^{11} 为氢原子、甲基或除氟原子以外的卤原子(例如氯原子、溴原子和碘原子), A^{12} 为碳原子数1~6的直链状或支链状的烃基]。

[0074] 碳原子数1~6的直链状或支链状的烃基优选为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=1\sim 6$)所示的烷基。

[0075] 非氟非交联性单体(b2)可以含有具有环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0076] 含环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体优选为式: $\text{CH}_2=\text{CA}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}^{22}$ 所示的化合物,

[0077] [式中, A^{21} 为氢原子或甲基, A^{22} 为含碳原子数4~30的环状烃的基团]。

[0078] 含环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体为其均聚物的玻璃化转变温度高(例如50℃以上,特别为80℃以上)的单体。

[0079] A^{21} 特别优选为甲基。

[0080] A²²为可以具有链状基团(例如直链状或支链状的烃基)的环状烃基。作为环状烃基,可以举出饱和或不饱和的、单环基、多环基、桥环基等。环状烃基优选是饱和的。环状烃基的碳原子数为4~30,优选为6~20。作为环状烃基,可以举出:碳原子数4~30、特别是5~12的环状脂肪族基团,碳原子数6~30的芳香族基团,碳原子数7~30的芳香脂肪族基团。环状烃基的碳原子数优选为15以下,例如特别优选为12以下。环状烃基优选为饱和的环状脂肪族基团。环状烃基的具体例为环己基、叔丁基环己基、异冰片基、二环戊基、二环戊烯基、金刚烷基。

[0081] 作为含环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体的具体例,可以举出:(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三环戊酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯等。

[0082] 由于存在含环状烃基的丙烯酸酯单体,共聚物所赋予的拨水性和拨油性提高。

[0083] (c)其它的单体

[0084] 除单体(a)和(b)以外的其它的单体(c)优选不含氟。作为其它的单体(c),包括卤代烯烃、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯和乙烯基烷基醚。

[0085] 卤代烯烃单体(卤代烯烃)优选不具有氟原子。卤代烯烃优选为被1~10个氯原子、溴原子或碘原子取代的碳原子数2~20的烯烃。卤代烯烃优选为碳原子数2~20的氯代烯烃,特别优选为具有1~5个氯原子的碳原子数2~5的烯烃。卤代烯烃的优选的具体例为卤乙烯,例如氯乙烯、溴乙烯、碘乙烯;偏卤乙烯,例如偏氯乙烯、偏溴乙烯、偏碘乙烯。优选氯乙烯和偏氯乙烯,特别优选氯乙烯。

[0086] 单体(a)~(c)各自可以为单独的物质,或者也可以为2种以上的混合物。

[0087] 在本发明的水性涂料组合物中,含有氟的聚合物优选仅为含氟丙烯酸聚合物。含氟丙烯酸聚合物优选不具有聚氧亚乙基,特别优选不具有聚氧亚烷基。

[0088] 单体(a)的量相对于聚合物为0.1~50重量%,优选为5~30重量%,例如可以为10~25重量%。

[0089] 单体(b)的量相对于聚合物为10~95重量%以上,优选为30~90重量%,例如可以为50~85重量%。

[0090] 单体(a)与单体(b)的重量比为1:1~1:30,优选为1:2~1:20,例如可以为1:3~1:10。

[0091] 非氟交联性单体(b1)与非氟非交联性单体(b2)的重量比为5:95~90:10,优选为10:90~50:50,例如可以为15:85~40:60。

[0092] 单体(c)的量相对于聚合物为0~20重量%,优选为1~15重量%,例如可以为2~15重量%。含羧酸基的(甲基)丙烯酸酯(例如丙烯酸)的量为0~10重量%,例如可以为0.5~8重量%。

[0093] 含氟丙烯酸聚合物以固态成分计的量相对于水性涂料组合物约为0.01~60重量%的量,优选约为0.1~40重量%的量,特别优选约为5~35重量%的量。

[0094] 含氟丙烯酸聚合物能够以溶于有机溶剂的溶液的形态存在,但优选以水系分散体的形态存在。

[0095] 含氟丙烯酸聚合物的重均分子量可以为5000~500000。重均分子量是利用凝胶渗透色谱法以聚苯乙烯换算求出的值。

[0096] 含氟丙烯酸聚合物可以为无规共聚物或嵌段共聚物,优选无规共聚物。

[0097] 含氟丙烯酸聚合物的玻璃化转变温度(T_g)通常为 $-30\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$,优选为 $-20\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 。玻璃化转变温度可利用差示扫描量热计(DSC)法测定。

[0098] 含氟丙烯酸聚合物的羟基值优选为 $2\sim 200\text{mgKOH/g}$,更优选为 $4\sim 100\text{mgKOH/g}$ 。

[0099] 在本说明书中,所谓“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,所谓“(甲基)丙烯酰胺”通常是指丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。“(甲基)丙烯酸酯”和“(甲基)丙烯酰胺”还可以包括 α 位被除氢原子和甲基以外的其它的基团(例如一价的有机基团(例如碳原子数 $2\sim 10$ 的烃基)或卤原子(例如氯原子和溴原子))取代的化合物。

[0100] 单体(a)、单体(b)(单体(b1)和单体(b2))、单体(c)各自可以为单独1种物质,或者也可以为2种以上的组合。

[0101] (2)水性介质

[0102] 水性涂料组合物含有含氟丙烯酸聚合物和水性介质。在本说明书中,所谓“水性介质”是指仅由水构成的介质、和除水以外还含有有机溶剂(有机溶剂的量相对于水100重量份为80重量份以下,例如为 $0.1\sim 50$ 重量份,特别是 $5\sim 30$ 重量份)的介质。

[0103] 水性介质的量相对于水性涂料组合物为 $20\sim 99$ 重量%,例如可以为 $40\sim 95$ 重量%。

[0104] 水性介质可以在利用聚合制造含氟丙烯酸聚合物之后添加。例如使单体在有机溶剂的存在下聚合,制造含氟丙烯酸聚合物,之后,添加水,蒸馏除去有机溶剂。有机溶剂也可以不蒸馏除去。表面活性剂可以在聚合前或聚合后添加,或者也可以不添加。在不添加表面活性剂的情况下,也能够得到含氟丙烯酸聚合物良好地分散于水性介质中的水性分散液。

[0105] (3)表面活性剂

[0106] 在水性涂料组合物为水性分散液的情况下可以含有表面活性剂。表面活性剂包含非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂和阴离子表面活性剂的至少1种。表面活性剂还可以包含两性表面活性剂。另外,也可以不含表面活性剂。

[0107] 在水性涂料组合物为水性分散液的情况下通常含有表面活性剂。在水性涂料组合物为水溶液的情况下通常不含表面活性剂。

[0108] 非离子型表面活性剂为具有氧亚烷基的非离子型表面活性剂。氧亚烷基中的亚烷基的碳原子数优选为 $2\sim 10$ 。非离子型表面活性剂的分子中的氧亚烷基的数量通常优选为 $2\sim 100$ 。

[0109] 非离子型表面活性剂可以为直链状和/或支链状的脂肪族(饱和和/或不饱和)基团的氧化亚烷基加成物、直链状和/或支链状脂肪酸(饱和和/或不饱和)的聚亚烷基二醇酯、聚氧乙烯(POE)/聚氧丙烯(POP)共聚物(无规共聚物或嵌段共聚物)、乙炔二醇的氧化亚烷基加成物等。在这些物质中,优选氧化亚烷基加成部分和聚亚烷基二醇部分的结构为聚氧乙烯(POE)、聚氧丙烯(POP)或POE/POP共聚物(无规共聚物、嵌段共聚物均可)的物质。

[0110] 另外,非离子型表面活性剂从环境方面的问题(生物分解性、环境激素等)考虑优

选不含芳香族基团的结构。

[0111] 阳离子型表面活性剂优选为不具有酰胺基的化合物。

[0112] 阳离子型表面活性剂可以为胺盐、季铵盐、氧亚乙基加成型铵盐。作为阳离子型表面活性剂的具体例,没有特别限定,可以举出:烷基胺盐、氨基醇脂肪酸衍生物、多胺脂肪酸衍生物、咪唑啉等的胺盐型表面活性剂、烷基三甲铵盐、二烷基二甲铵盐、烷基二甲基苄基铵盐、吡啶鎓盐、烷基异喹啉鎓盐、氯化苄基铵等季铵盐型表面活性剂等。

[0113] 阳离子型表面活性剂的具体例包括十二烷基三甲基乙酸铵、三甲基十四烷基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、三甲基十八烷基氯化铵、(十二烷基甲基苄基)三甲基氯化铵、苄基十二烷基二甲基氯化铵、甲基十二烷基二(氢聚氧乙烯)氯化铵、苄基十二烷基二(氢聚氧乙烯)氯化铵、N-[2-(二乙基氨基)乙基]油酰胺盐酸盐。

[0114] 作为阴离子型表面活性剂的例子,可以举出:脂肪酸盐(脂肪酸的碳原子数例如为8~30)、磺酸盐(例如烷基磺酸、烷基苯磺酸盐(烷基的碳原子数例如为8~30))、硫酸酯盐(例如烷基硫酸酯盐(烷基的碳原子数例如为8~30))。

[0115] 阴离子型表面活性剂的例子包括月桂基硫酸钠、月桂基硫酸三乙醇胺、聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠、聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸钠、聚氧乙烯月桂基醚硫酸三乙醇胺、椰油基肌氨酸钠、N-椰油基甲基牛磺酸钠、聚氧乙烯椰子烷基醚硫酸钠、二醚己基磺基琥珀酸钠、 α -烯烴磺酸钠、月桂基磷酸钠、聚氧乙烯月桂基醚磷酸钠等。

[0116] 作为两性表面活性剂,可以举出:丙氨酸类、咪唑啉鎓甜菜碱类、酰胺甜菜碱类、乙酸甜菜碱等,具体可以举出:月桂基甜菜碱、硬脂基甜菜碱、月桂基羧甲基羟乙基咪唑啉鎓甜菜碱、月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱、脂肪酰胺丙基二甲基氨基乙酸甜菜碱等。

[0117] 非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂和两性表面活性剂各自可以为1种或2种以上的组合。

[0118] 表面活性剂优选为阴离子型表面活性剂和/或非离子型表面活性剂。优选阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂的组合。

[0119] 在本发明中,在不使用表面活性剂的情况下,也能够形成含氟丙烯酸聚合物的分散液,特别是水性分散液。

[0120] [含氟丙烯酸聚合物的制造方法]

[0121] 本发明的含氟丙烯酸聚合物可以通过通常聚合方法的任一种制造,并且聚合反应的条件也可以任意选择。作为这样的聚合方法,可以举出:溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合。

[0122] 在溶液聚合中,可采用在聚合引发剂的存在下使单体溶解于有机溶剂中,在氮置换后,在30~120℃的范围内加热搅拌1~10小时的方法。作为聚合引发剂,例如可以举出:偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、月桂基过氧化物、过氧化氢异丙苯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯等。聚合引发剂的用量相对于单体100重量份为0.01~20重量份的范围、例如0.01~10重量份的范围。

[0123] 有机溶剂是对单体而言不活泼且能将它们溶解的物质,例如可以为酯(例如碳原子数2~30的酯,具体有乙酸乙酯、乙酸丁酯)、酮(例如碳原子数2~30的酮,具体有甲乙酮、二异丁基酮)、醇(例如碳原子数1~30的醇,具体有异丙醇)。作为有机溶剂的具体例,可以举出:丙酮、氯仿、HCHC225、异丙醇、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、石油醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、甲乙酮、甲基异丁基酮、二异丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、1,1,2,

2-四氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、全氯乙烯、四氯二氟乙烷、三氯三氟乙烷等。有机溶剂的用量相对于单体的合计100重量份为10~2000重量份的范围,例如50~1000重量份的范围。

[0124] 在乳液聚合中,可采用在聚合引发剂和乳化剂的存在下使单体在水中乳化,在氮置换后,在50~80℃的范围内搅拌1~10小时使其聚合的方法。聚合引发剂可使用过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、1-羟基环己基氢过氧化物、3-羧基丙酰基过氧化物、乙酰基过氧化物、偶氮二异丁基脘-二盐酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化钠、过硫酸钾、过硫酸铵等水溶性的物质或偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、月桂基过氧化物、过氧化氢异丙苯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯等油溶性的物质。聚合引发剂的用量相对于单体100重量份为0.01~10重量份的范围。

[0125] 为了获得放置稳定性优异的聚合物水分散液,优选使用高压均质机或超声波均质机这样的可赋予强大的破碎能的乳化装置,使单体在水中微粒化并聚合。另外,作为乳化剂,可以使用阴离子型、阳离子型或者非离子型的各种乳化剂,可以在相对于单体100重量份为0.5~20重量份的范围内使用。优选使用阴离子型和/或非离子型和/或阳离子型的乳化剂。在单体不完全相溶的情况下,优选添加使这些单体充分相溶的相容剂,例如水溶性有机溶剂或低分子量的单体。通过添加相容剂,能够提高乳化性和共聚性。

[0126] 作为水溶性有机溶剂,可以举出:丙酮、甲乙酮、乙酸乙酯、丙二醇、二丙二醇单甲醚、二丙二醇、三丙二醇、乙醇等,可以在相对于水100重量份为1~50重量份、例如10~40重量份的范围内使用。另外,作为低分子量的单体,可以举出:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯等,可以在相对于单体的总量100重量份为1~50重量份、例如10~40重量份的范围内使用。

[0127] 在聚合中可以使用链转移剂。可以根据链转移剂的使用量来改变聚合物的分子量。链转移剂的例子有月桂基硫醇、硫甘醇、硫甘油等含硫醇基的化合物(特别是(例如碳原子数1~30的)烷基硫醇)、次磷酸钠、亚硫酸氢钠等无机盐等。链转移剂的使用量可以在相对于单体的总量100重量份为0.01~10重量份、例如0.1~5重量份的范围内使用。

[0128] 本发明的水性涂料组合物可以为溶液、乳液(特别是水性分散液)或气溶胶的形态,优选为水性分散液。水性涂料组合物含有聚合物(表面处理剂的活性成分)和介质(特别是液态介质,例如有机溶剂和/或水)。介质的量例如相对于水性涂料组合物可以为5~99.9重量%,特别是10~80重量%。

[0129] 在水性涂料组合物中,聚合物的浓度可以为0.01~95重量%,例如为5~50重量%。

[0130] 优选利用乳液聚合法或溶液聚合法制造含氟丙烯酸聚合物。

[0131] 优选在利用聚合制造含氟丙烯酸聚合物后,添加水(或水性介质),使含氟丙烯酸聚合物分散于水中。

[0132] 水(或水性介质)可以在利用聚合制造含氟丙烯酸聚合物之后添加。例如可以使单体在有机溶剂的存在下聚合以制造含氟丙烯酸聚合物,之后,在聚合物混合物中添加水,蒸馏除去有机溶剂,使含氟丙烯酸聚合物分散于水中。有机溶剂也可以不蒸馏除去。表面活性剂可以在聚合前或聚合后添加,或者也可以不添加。在不添加表面活性剂的情况下,也能够得到良好的水性分散液。

[0133] 水性涂料组合物可以含有(4)固化剂(活泼氢反应性化合物或含活泼氢的化合物)。通常在制造含氟丙烯酸聚合物后加入固化剂(4)。

[0134] (4)固化剂

[0135] 为了使含氟丙烯酸聚合物良好地固化,水性涂料组合物优选含有固化剂(交联剂)。由于非氟交联性(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺单体是含活泼氢的单体或含活泼氢反应性基团的单体,所以含氟丙烯酸聚合物具有活泼氢或活泼氢反应性基团。固化剂为活泼氢反应性化合物或含活泼氢的化合物,能够与含氟丙烯酸聚合物的活泼氢或活泼氢反应性基团反应。

[0136] 活泼氢反应性化合物的例子有多异氰酸酯化合物、环氧化合物、含氯甲基的化合物、含羧基的化合物和酰肼化合物。

[0137] 含活泼氢的化合物的例子有含羟基的化合物、含氨基的化合物和含羧基的化合物、含酮基的化合物、酰肼化合物和三聚氰胺化合物。

[0138] 固化剂优选为多异氰酸酯化合物。

[0139] 多异氰酸酯化合物是1分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物。多异氰酸酯化合物作为交联剂起作用。多异氰酸酯化合物的例子可以举出脂肪族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯、芳香脂肪族多异氰酸酯、芳香族多异氰酸酯以及这些多异氰酸酯的衍生物等。

[0140] 脂肪族多异氰酸酯的例子有三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、1,2-亚丁基二异氰酸酯、2,3-亚丁基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯或2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,6-二异氰酸酯基己酸甲酯的脂肪族二异氰酸酯、以及赖氨酸酯三异氰酸酯、1,4,8-三异氰酸酯基辛烷、1,6,11-三异氰酸酯基十一烷、1,8-二异氰酸酯基-4-异氰酸酯基甲基辛烷、1,3,6-三异氰酸酯基己烷、2,5,7-三甲基-1,8-二异氰酸酯基-5-异氰酸酯基甲基辛烷等脂肪族三异氰酸酯等。

[0141] 脂环族多异氰酸酯的例子有脂环族二异氰酸酯和脂环族三异氰酸酯等。脂环族多异氰酸酯的具体例有1,3-环戊烯二异氰酸酯、3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯)、1,3,5-三异氰酸酯基环己烷。

[0142] 芳香脂肪族多异氰酸酯的例子有芳香脂肪族二异氰酸酯和芳香脂肪族三异氰酸酯。芳香脂肪族多异氰酸酯的具体例有1,3-亚二甲苯基二异氰酸酯或1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯或者它们的混合物、1,3-双(1-异氰酸酯基-1-甲基乙基)苯(四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯)或1,4-双(1-异氰酸酯基-1-甲基乙基)苯(四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯)或者它们的混合物、1,3,5-三异氰酸酯基甲基苯。

[0143] 芳香族多异氰酸酯的例子有芳香族二异氰酸酯、芳香族三异氰酸酯、芳香族四异氰酸酯。芳香族多异氰酸酯的具体例有间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或者它们的混合物、2,4-甲苯二异氰酸酯或2,6-甲苯二异氰酸酯或者它们的混合物、三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯以及4,4'-二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯等。

[0144] 多异氰酸酯的衍生物例如可以举出上述的多异氰酸酯化合物的二聚物、三聚物、双缩脲、脲基甲酸酯、碳二亚胺、脲二酮(uretdione)、脲亚胺(uretimine)、异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮等各种衍生物。

- [0145] 这些多异氰酸酯可以使用1种或组合使用2种以上。
- [0146] 作为多异氰酸酯化合物,也可以使用利用封端剂将多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基封端而得到的化合物,即封端化多异氰酸酯化合物。
- [0147] 封端剂将游离的异氰酸酯基封闭。封端化多异氰酸酯化合物例如通过加热到100℃以上、优选130℃以上,异氰酸酯基再生,可以容易地与羟基反应。封端剂的例子有酚系化合物、内酰胺系化合物、脂肪族醇系化合物、脲系化合物等。
- [0148] 多异氰酸酯化合物可以单独使用或组合使用2种以上。
- [0149] 环氧化合物为具有环氧基的化合物。环氧化合物的例子有具有聚氧亚烷基的环氧化合物,例如聚甘油聚缩水甘油醚和聚丙二醇二缩水甘油醚、以及山梨糖醇聚缩水甘油醚等。
- [0150] 含氯甲基的化合物为具有氯甲基的化合物。含氯甲基的化合物的例子有氯甲基聚苯乙烯等。
- [0151] 含羧基的化合物为具有羧基的化合物。含羧基的化合物的例子有(聚)丙烯酸、(聚)甲基丙烯酸等。
- [0152] 含酮基的化合物为具有酮基的化合物。含酮基的化合物的例子有(聚)二丙酮丙酰胺、二丙酮醇等。
- [0153] 酰肼化合物为具有酰肼基的化合物。酰肼化合物的例子有肼、碳酰肼、己二酸酰肼等。
- [0154] 三聚氰胺化合物的例子有三聚氰胺树脂、甲基醚化三聚氰胺树脂等。
- [0155] 在本发明的涂料组合物中,含氟丙烯酸聚合物中的羟基与多异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基的当量比(NCO/OH)优选为0.5~2.0,更优选为0.8~1.5。
- [0156] (5)其它的成分
- [0157] 水性涂料组合物可以含有除上述成分(1)~(4)以外的其它成分(5)。通常在制造含氟丙烯酸聚合物后加入其它成分(5)。其它成分的例子有非氟拨水性化合物。
- [0158] 非氟拨水性化合物
- [0159] 水性涂料组合物有时含有不含氟原子的拨水性化合物(非氟拨水性化合物)。
- [0160] 非氟拨水性化合物可以为非氟丙烯酸酯聚合物、饱和或不饱和的烃化合物或者有机硅系化合物。
- [0161] 非氟丙烯酸酯聚合物为由1种非氟(甲基)丙烯酸酯单体构成的均聚物、由至少2种非氟(甲基)丙烯酸酯单体构成的共聚物、或者由至少1种非氟(甲基)丙烯酸酯单体和至少1种其它的非氟单体(烯型不饱和化合物,例如乙烯、乙烯基系单体)构成的共聚物。
- [0162] 构成非氟丙烯酸酯聚合物的非氟(甲基)丙烯酸酯单体为式:CH₂=CA-T所示的化合物,
- [0163] [式中,A为氢原子、甲基或除氟原子以外的卤原子(例如氯原子、溴原子和碘原子),T为氢原子、碳原子数1~30的链状或环状的烃基或具有酯键的链状或环状的碳原子数1~31的有机基团]。
- [0164] 碳原子数1~30的链状或环状的烃基的例子有碳原子数1~30的直链或支链的脂肪族烃基、碳原子数4~30的环状脂肪族基团、碳原子数6~30的芳香族烃基、碳原子数7~30的芳香脂肪族烃基。

[0165] 具有酯键的链状或环状的碳原子数1~31的有机基团的例子有 $-C(=O)-O-Q$ 和 $-O-C(=O)-Q$ (在此,Q为碳原子数1~30的直链或支链的脂肪族烃基、碳原子数4~30的环状脂肪族基团、碳原子数6~30的芳香族烃基、碳原子数7~30的芳香脂肪族烃基)。

[0166] 非氟(甲基)丙烯酸酯单体的例子例如包括(甲基)丙烯酸烷基酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯。

[0167] 非氟(甲基)丙烯酸酯单体优选为(甲基)丙烯酸烷基酯。烷基的碳原子的数量可以为1~30,例如为6~30(例如10~30)。非氟(甲基)丙烯酸酯单体的具体例有(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯和(甲基)丙烯酸山嵛酯。

[0168] 非氟丙烯酸酯聚合物可利用与含氟丙烯酸聚合物同样的聚合方法制造。

[0169] 饱和或不饱和的烃系化合物优选为饱和的烃。在饱和或不饱和的烃系化合物中,碳原子数可以为15以上,优选为20~300、例如25~100。饱和或不饱和的烃系化合物的具体例有石蜡等。

[0170] 有机硅系化合物通常用作拨水剂。有机硅系化合物只要是显示拨水性的化合物即可,没有限定。

[0171] 非氟拨水性化合物的量相对于含氟丙烯酸聚合物100重量份可以为500重量份以下,例如为5~200重量份,特别是5~100重量份。

[0172] 本发明的水性涂料组合物中可以根据需要配合着色颜料、体质颜料、明亮颜料、防锈颜料等公知的颜料。

[0173] 并且,本发明的水性涂料组合物中也可以根据需要配合固化催化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、表面调节剂、消泡剂等通常的涂料用添加剂。在本发明中,优选不使用含胍基的化合物。

[0174] 水性涂料组合物优选不含硅原子。水性涂料组合物优选不含氟代烯烃。

[0175] 本发明的水性涂料组合物可以通过现有已知的方法应用于被处理物(即物品)。通常可采取将该水性涂料组合物分散在有机溶剂或水中进行稀释,利用浸渍涂布、喷雾涂布、泡沫涂布等这样已知的方法,使其附着在被处理物的表面,并进行干燥的方法。另外,如果需要可以与适当的交联剂一同应用,进行固化(curing)。在本发明的水性涂料组合物中还可以添加并用助剂,例如防虫剂、软化剂、抗菌剂、阻燃剂、抗静电剂、涂料固定剂、抗皱剂、成膜助剂等。与基材接触的处理液中的聚合物的浓度可以为0.01~10重量%(特别是在浸渍涂布的情况下),例如为0.05~10重量%。

[0176] 作为利用本发明的水性涂料组合物(水性涂料)处理的被处理物(基材),可以举出:建筑用木材、壁面材料、混凝土、塑料制品、石材、玻璃、纸、树、皮革、毛皮、石棉、砖、水泥、金属和氧化物、陶瓷制品和石膏等。优选建筑用木材、壁面材料和塑料制品。

[0177] 作为基材,也可以举出汽车、双轮车等的车体或其零件等。可以为形成车体等的冷轧钢板、镀锌钢板、镀锌合金钢板、不锈钢钢板、镀锡钢板等的钢板、铝板、铝合金板等金属基材;各种塑料基材等。

[0178] 水性涂料组合物可以通过用于以液体方式对涂料进行处理的已知的任意方法来应用。可以附着或喷雾水性涂料组合物。被处理的基材为了显示拨油性而进行干燥,优选在例如60~120℃,特别是80℃下进行加热。

[0179] 利用水性涂料组合物在基材上形成含有含氟丙烯酸聚合物的膜。膜是连续的，通常不存在孔。膜的厚度可以为0.01~5mm、例如0.1~3mm。

[0180] 涂装物品具有基材和含有含氟丙烯酸聚合物的膜。

[0181] 实施例

[0182] 下面，举出实施例、比较例和试验例具体地对本发明进行说明。但是，这些说明并不能限定本发明。

[0183] 下面，只要没有特别说明，份或%表示重量份或重量%。

[0184] 特性如下测定。

[0185] 聚合物稳定性

[0186] 将通过制造例制得的水性分散液在室温静置1周，目测评价稳定性。

评价	水性分散液的状态
○	没有沉降物和悬浮物且均匀
△	看到少量的沉降物和悬浮物
×	看到大量的沉降物和悬浮物，或者分离

[0188] 防污试验

[0189] 参照ASTM(American Society for Testing and Materials:美国材料与试验协会标准)D6758-00和JG/T304-2011进行防污试验。使用水性白板用笔(ZEBRA蓝和红)和油性马克笔(Sharpie蓝和黑)使污垢附着在涂布有样品的PET膜上。10分钟后用以下表中的各种擦拭方法擦拭，对污垢的残留情况进行评价。

[0190] 水性污垢利用干布或者纸擦拭。

[0191] 油性污垢利用下面的擦拭方法擦拭。

编号	擦拭方法
1	干布或者纸
2	1%中性水性洗剂
3	柠檬洗剂
4	IPA
5	MEK

[0193] 污垢的残留情况的评价如下。

评价	污垢的残留情况
○	若擦拭，则完全不残留痕迹
○△	若擦拭，则大部分消失，但稍微残留痕迹
△	某种程度上消失，但残留痕迹
△×	某种程度上消失，但残留大部分的痕迹
×	未消失

[0195] 制造例1

[0196] 在500ml反应烧瓶中，使 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{H}=\text{CH}_2)(n=2.0)$ (C6SFA)15g、甲基丙烯酸甲酯28g、丙烯酸丁酯22g、丙烯酸羟乙酯27g、甲基丙烯酸3g、甲基丙烯酸-3-氯-2-羟丙酯0.5g、甘油甲基丙烯酸酯0.5g溶解于2-丙醇150g中，对反应烧瓶内进行氮置换后，

添加偶氮二异丁腈0.4g和水9g的溶液,加热到80℃,使其反应20小时。然后,进行中和,加入纯水150g,在搅拌下以60℃蒸馏除去2-丙醇,得到水性分散液。将固态成分调节为40%,聚合物的组成与装入单体的组成基本一致。

[0197] 制造例2

[0198] 在500ml反应烧瓶中加入纯水150g和烷基磺酸盐3g、聚氧亚乙基烷基醚3.0g,氮置换后,添加2,2-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐0.4g和水9g的溶液,加热到80℃,在其中混合缓慢滴加 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{H})=\text{CH}_2$ ($n=2.0$)(C6SFA)5g、甲基丙烯酸甲酯32g、丙烯酸丁酯37g、丙烯酸羟乙酯21g、甲基丙烯酸3g。滴加结束后,使其反应20小时,得到水性分散液。将固态成分调节为40%,聚合物的组成与装入单体的组成基本一致。

[0199] 制造例3

[0200] 在500ml反应烧瓶中,使 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{H})=\text{CH}_2$ ($n=2.0$)(C6SFA)15g、甲基丙烯酸甲酯25g、丙烯酸丁酯22g、丙烯酸羟乙酯27g、甲基丙烯酸5g、甲基丙烯酸-3-氯-2-羟丙酯0.5g、甘油甲基丙烯酸酯0.5g溶解于2-丙醇150g中,对反应烧瓶内进行氮置换后,添加偶氮二异丁腈0.4g和水9g的溶液,加热到80℃,使其反应20小时。然后,进行中和,加入纯水150g,在搅拌下以60℃蒸馏除去2-丙醇,得到水性分散液。将固态成分调节为40%,聚合物的组成与装入单体的组成基本一致。

[0201] 制造例3

[0202] 在500ml反应烧瓶中,使 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{H})=\text{CH}_2$ ($n=2.0$)(C6SFA)15g、甲基丙烯酸甲酯25g、丙烯酸丁酯22g、丙烯酸羟乙酯27g、甲基丙烯酸5g、二丙酮丙烯酰胺3g、甲基丙烯酸-3-氯-2-羟丙酯0.5g、甘油甲基丙烯酸酯0.5g溶解于2-丙醇150g中,对反应烧瓶内进行氮置换后,添加偶氮二异丁腈0.4g和水9g的溶液,加热到80℃,使其反应20小时。然后,进行中和,加入纯水150g,在搅拌下以60℃蒸馏除去2-丙醇,得到水性分散液。将固态成分调节为40%,聚合物的组成与装入单体的组成基本一致。

[0203] 比较制造例1

[0204] 在500ml反应烧瓶中,使 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ ($n=2.0$)(C6SFC1A)15g、甲基丙烯酸甲酯25g、丙烯酸丁酯22g、丙烯酸羟乙酯27g、甲基丙烯酸5g、甲基丙烯酸-3-氯-2-羟丙酯0.5g、甘油甲基丙烯酸酯0.5g溶解于2-丙醇150g中,对反应烧瓶内进行氮置换后,添加偶氮二异丁腈0.4g和水9g的溶液,加热到80℃,使其反应20小时。然后,进行中和,加入纯水150g,在搅拌下以60℃蒸馏除去2-丙醇,得到水性分散液。将固态成分调节为40%,聚合物的组成与装入单体的组成基本一致。

[0205] 比较制造例2

[0206] 在500ml反应烧瓶中,使 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$)(C6SFMA)15g、甲基丙烯酸甲酯25g、丙烯酸丁酯22g、丙烯酸羟乙酯27g、甲基丙烯酸5g、甲基丙烯酸-3-氯-2-羟丙酯0.5g、甘油甲基丙烯酸酯0.5g溶解于2-丙醇150g中,对反应烧瓶内进行氮置换后,添加偶氮二异丁腈0.4g和水9g的溶液,加热到80℃,使其反应20小时。然后,进行中和,加入纯水150g,在搅拌下以60℃蒸馏除去2-丙醇,得到水性分散液。将固态成分调节为40%,聚合物的组成与装入单体的组成基本一致。

[0207] 比较制造例3

[0208] 在500ml反应烧瓶中,使甲基丙烯酸甲酯33g、丙烯酸丁酯35g、丙烯酸羟乙酯27g、

甲基丙烯酸3g溶解于2-丙醇150g中,对反应烧瓶内进行氮置换后,添加偶氮二异丁腈0.4g和水9g的溶液,加热到80℃,使其反应20小时。然后,用三乙胺调节至pH7。加入纯水150g和烷基磺酸盐3g、聚氧亚乙基烷基醚3.0g,在搅拌下以60℃蒸馏除去2-丙醇,得到水性分散液。将固态成分调节为40%,聚合物的组成与装入单体的组成基本一致。

[0209] 实施例1

[0210] 准备PET膜(6cm×15cm),在pH调节为7~9的制造例1中所得到的聚合物的水分散液95g中添加己二酸二乙酯(成膜助剂)2g,静置24小时后,以摩尔比NCO/OH=1.05的量添加六亚甲基二异氰酸酯(HDI)系异氰酸酯(异氰酸酯系固化剂),使用涂布棒在PET膜上涂布平滑的透明被膜。将涂布后的PET膜以80℃固化3小时或者以室温自然干燥7天,用于评价试验。将结果示于表1。

[0211] 实施例2

[0212] 准备PET膜(6cm×15cm),在pH调节为7~9的制造例2中所得到的聚合物的水分散液95g中添加己二酸二乙酯(成膜助剂)2g,静置24小时后,以摩尔比NCO/OH=1.05的量添加HDI系异氰酸酯(异氰酸酯系固化剂),使用涂布棒在PET膜上涂布平滑的透明被膜。将涂布后的PET膜以80℃固化3小时或者以室温自然干燥7天,用于评价试验。将结果示于表1。

[0213] 实施例3

[0214] 准备PET膜(6cm×15cm),在pH调节为7~9的制造例3中所得到的聚合物的水分散液95g中添加己二酸二乙酯(成膜助剂)2g,静置24小时后,以摩尔比NCO/OH=1.05的量添加HDI系异氰酸酯(异氰酸酯系固化剂),使用涂布棒在PET膜上涂布平滑的透明被膜。将涂布后的PET膜以80℃固化3小时或者以室温自然干燥7天,用于评价试验。将结果示于表1。

[0215] 实施例4

[0216] 准备PET膜(6cm×15cm),在pH调节为7~9的制造例4中所得到的聚合物的水分散液95g中添加己二酸二乙酯(成膜助剂)2g,静置24小时后,添加己二酸二酰肼(酰肼系固化剂)3g,使用涂布棒在PET膜上涂布平滑的透明被膜。将涂布后的PET膜以80℃固化3小时或者以室温自然干燥7天,用于评价试验。将结果示于表1。

[0217] 比较例1

[0218] 准备PET膜(6cm×15cm),将刚聚合后的比较制造例1中所得到的聚合物的水分散液95g调节为pH7~9,添加己二酸二乙酯(成膜助剂)2g,静置24小时后,以摩尔比NCO/OH=1.05的量添加HDI系异氰酸酯(异氰酸酯系固化剂),使用涂布棒在PET膜上涂布平滑的透明被膜。将涂布后的PET膜以80℃固化3小时或者以室温自然干燥7天,用于评价试验。将结果示于表1。

[0219] 比较例2

[0220] 准备PET膜(6cm×15cm),将刚聚合后的比较制造例2中所得到的聚合物的水分散液95g调节为pH7~9,添加己二酸二乙酯(成膜助剂)2g,静置24小时后,以摩尔比NCO/OH=1.05的量添加HDI系异氰酸酯(异氰酸酯系固化剂),使用涂布棒在PET膜上涂布平滑的透明被膜。将涂布后的PET膜以80℃固化3小时或者以室温自然干燥7天,用于评价试验。将结果示于表1。

[0221] 比较例3

[0222] 准备PET膜(6cm×15cm),在pH调节为7~9的比较制造例3中所得到的聚合物的水

分散液95g中添加己二酸二乙酯(成膜助剂)2g,静置24小时后,以摩尔比NCO/OH=1.05的量添加HDI系异氰酸酯(异氰酸酯系固化剂),使用涂布棒在PET膜上涂布平滑的透明被膜。将涂布后的PET膜以80℃固化3小时或者以室温自然干燥7天,用于评价试验。将结果示于表1。

[0223] 缩写符号的含义如下。

[0224]

缩写符号	化合物名称·化学式
C6SFA	$C_6F_{13}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$
C6SFC1A	$C_6F_{13}CH_2CH_2OCOC(C1)=CH_2$
C6SFMA	$C_6F_{13}CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$
MMA	甲基丙烯酸甲酯
BA	丙烯酸丁酯
HEMA	丙烯酸羟乙酯
MA	甲基丙烯酸
CHPMA	甲基丙烯酸-3-氯-2-羟丙酯
GLMA	甘油甲基丙烯酸酯
DAAM	二丙酮丙烯酰胺

[0225] [表1]

[0226]

			聚合方法 *溶液聚合 的情况下 转换为聚 合后水性 分散液	实施例				比较例		
				1	2	3	4	1	2	1
				wt% 溶液聚合	乳液聚合	溶液聚合	溶液聚合	溶液聚合	溶液聚合	溶液聚合
单体	C6SF6A			15	5	15	15			
	C6SF6ClA							15		
	C6SF6MA								15	
	MMA		甲基丙烯酸甲酯	28	32	25	25	25	25	33
	BA		丙烯酸丁酯	22	37	22	22	22	22	35
	HEMA		甲基丙烯酸羟乙酯	27	21	27	27	27	27	27
	MA		甲基丙烯酸	3	3	5	5	5	5	3
	CHPMA		甲基丙烯酸-2-氯-3-羟丙酯	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	
	GLMA		甘油甲基丙烯酸酯	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	
	DAAM		二丙酮丙烯酰胺				3			
聚合物的 稳定性				○	○	○	○	×	△	○
交联剂				异氰酸酯 系固化剂	异氰酸酯 系固化剂	异氰酸酯 系固化剂	酰胺系固 化剂	异氰酸酯 系固化剂	异氰酸酯 系固化剂	异氰酸酯 系固化剂
防污性 擦拭	室温	水性污垢	水性污垢	○	○	○	○	○	○	○
		油性污垢	1	△	△×	△	△	×	×	×
			2	△	△	○	○	×	×	×
			3	△	△	○	○	×	×	×
			4	○	○	○	○	○	○	○
5	○		○	○	○	○	○	○		
	80℃	水性污垢	水性污垢	○	○	○	○	○	○	○
		油性污垢	1	○	△	○	○	×	×	×
			2	○	△	○	○	×	×	×
			3	○	○	○	○	×	×	×
			4	○	○	○	○	○	○	○
5	○		○	○	○	○	○	○		

[0227] 工业上的可利用性

[0228] 本发明的水性涂料组合物能够作为被覆例如建筑用木材、壁面材料和塑料制品等的涂料使用。