



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107810242 B

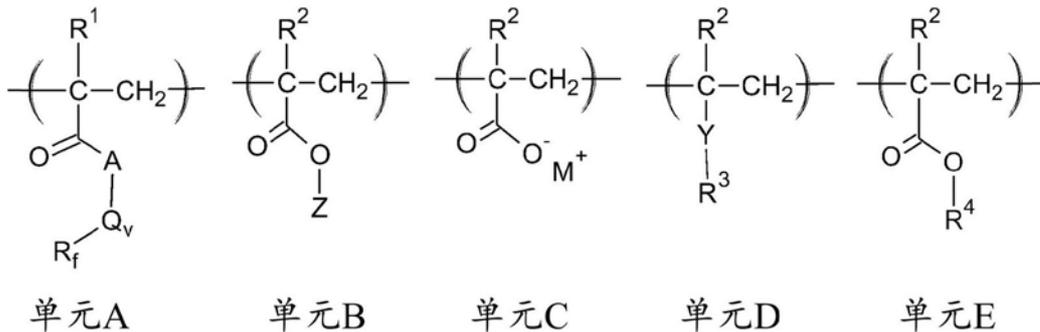
(45) 授权公告日 2021.08.27

(21) 申请号 201680038705.X
(22) 申请日 2016.04.28
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 107810242 A
(43) 申请公布日 2018.03.16
(30) 优先权数据
 62/154766 2015.04.30 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2017.12.29
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2016/029671 2016.04.28
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02016/176394 EN 2016.11.03
(73) 专利权人 科慕埃弗西有限公司
 地址 美国特拉华州
(72) 发明人 A.拉哈文皮莱 J.J.休斯
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
 代理人 庞立志 周齐宏
(51) Int.Cl.
 C09D 133/16 (2006.01)
 C09D 5/16 (2006.01)
 C09D 7/65 (2018.01)
(56) 对比文件
 CN 1133848 A,1996.10.23
 CN 103249784 A,2013.08.14
 CN 101889035 A,2010.11.17
 WO 2007103505 A1,2007.09.13
 审查员 胡晓培
 权利要求书5页 说明书16页

(54) 发明名称
 用于建筑涂料的烯键式可交联氟化聚合物
 添加剂

(57) 摘要
 本发明包括可交联聚合物化合物,所述可交联聚合物化合物包含氟化单元A、任选亲水性单元B、任选酸性或中和酸单元C、含可交联侧链烯基团的单元D和任选疏水性烷基单元E。这样的聚合物化合物可用作涂料添加剂,使得当将涂料施加到基底时,允许添加剂化合物首先迁移到表面并随后交联以形成耐用的拒油、拒尘和拒水表面。

1. 一种可交联聚合物化合物,所述可交联聚合物化合物以任何顺序包含重复单元A和D且任选地包含单元B、C或E中的一种或多种:



其中

R_f 为2至20个碳原子的直链或支链全氟烷基基团,任选地间杂有一个或多个醚氧-0-、-CH₂-、-CFH-或它们的组合;

A为O、S或N(R^7),其中 R^7 为H或1至4个碳原子的烷基;

Q为下列的直链、支链或环状结构:亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、砷基或亚砷基、亚磺酰氨基、亚碳酰氨基、羰基氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基或这样的连接基团的组合;

v为0或1;

R^1 为H或CH₃;

R^2 独立地选自H或1至4个碳原子的烷基;

Z为选自下列的亲水性基团:1至10个碳的羟基封端的直链或支链烷基;具有2至20个烷氧基化物重复单元的羟基封端的、羟烷基封端的、硫醇封端的或胺封端的直链或支链烷氧基化物;1至10个碳的硫醇封端的直链或支链烷基;或1至10个碳的含胺直链或支链烷基;

M为H、HN(R^5)₃、Na、Li、Cs、K或它们的混合物;

R^5 为H或1至12个碳原子的烷基或羟烷基;

R^3 为具有1至15个烯属单元的2至30个碳的直链或支链烷基链、或它们的混合物;

Y选自-CH₂O-、-C(O)O-、-OC(O)-、-R⁶OC(O)-或-C(O)OR⁶OC(O)-;

R^6 为1至10个碳的直链或支链亚烷基;

R^4 为1至30个碳的直链、支链或环状结构的烷基基团;且

其中单元D由以下形成:油酸(甲基)丙烯酸酯、亚油酸(甲基)丙烯酸酯、油酸乙基(甲基)丙烯酸酯、亚油酸乙基(甲基)丙烯酸酯、蓖麻油酸(甲基)丙烯酸酯、芥酸(甲基)丙烯酸酯、棕榈油酸(甲基)丙烯酸酯、棕榈油酸乙基(甲基)丙烯酸酯、异油酸(甲基)丙烯酸酯、二十碳烯酸(甲基)丙烯酸酯、十一碳烯酸(甲基)丙烯酸酯、十五碳烯酸(甲基)丙烯酸酯、神经酸(甲基)丙烯酸酯、花生四烯酸(甲基)丙烯酸酯、二十碳五烯酸(甲基)丙烯酸酯、二十二碳六烯酸(甲基)丙烯酸酯、二十碳二烯酸(甲基)丙烯酸酯或二十二碳四烯酸(甲基)丙烯酸酯;

单元A以10至60摩尔%的量存在;

单元B以0至89摩尔%的量存在;

单元C以0至89摩尔%的量存在;

单元D以1至90摩尔%的量存在;并且

单元E以0至89摩尔%的量存在;

其中单体重复单元的总和等于100%。

2. 根据权利要求1所述的化合物,所述化合物具有1500至30,000道尔顿的数均分子量 M_n 。

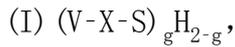
3. 根据权利要求1所述的化合物,其中单元C在1至60摩尔%的范围内。

4. 根据权利要求1所述的化合物,其中 R_f 为2至6个碳原子的直链或支链全氟烷基基团。

5. 根据权利要求1所述的化合物,其中单元B、C或E中的一种为至少0.1摩尔%。

6. 根据权利要求1所述的化合物,其中单元D在2至40摩尔%的范围内。

7. 根据权利要求1所述的化合物,所述化合物还包含式(I)的亲水性链转移剂的残基,



其中

g 为1或2

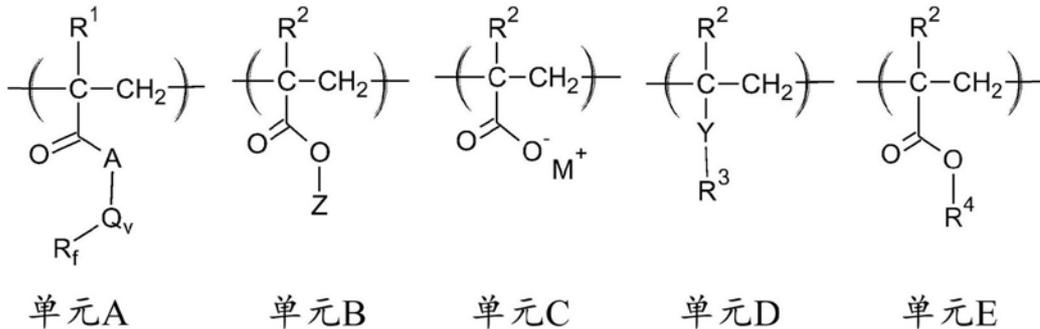
X 为1至4个碳原子的直链或支链亚烷基,任选地被选自下列的一个或多个亲水性官能团取代:羟基、羧基或胺;并且

V 为选自羟基、羧基、硫醇或胺的亲水性官能团。

8. 一种组合物,所述组合物包含:

(a) 涂料基料,所述涂料基料选自水分散的涂料、环氧聚合物涂料、醇酸涂料、I型聚氨酯涂料或不饱和聚酯涂料;以及

(b) 可交联聚合物化合物,所述可交联聚合物化合物以任何顺序包含单元A和D且任选地包含单元B、C或E中的一种或多种:



其中

基于(a)和(b)的总重量计,所述组合物包含95至99.98重量%的量的涂料基料(a)和0.02至5重量%的量的可交联聚合物化合物(b);

R_f 为2至20个碳原子的直链或支链全氟烷基基团,任选地间杂有一个或多个醚氧-0-、-CH₂-、-CFH-或它们的组合;

A 为O、S或N(R'),其中 R' 为H或1至4个碳原子的烷基;

Q 为下列的直链、支链或环状结构:亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、砷基或亚砷基、亚磺酰氨基、亚碳酰氨基、羰基氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基或这样的连接基团的组合;

v 为0或1;

R^1 为H或CH₃;

R^2 独立地选自H或1至4个碳原子的烷基;

Z 为选自下列的亲水性基团:1至10个碳的羟基封端的直链或支链烷基;具有2至20个烷氧基化物重复单元的羟基封端的、羟烷基封端的、硫醇封端的或胺封端的直链或支链烷氧

基化物;1至10个碳的硫醇封端的直链或支链烷基;或1至10个碳的含胺直链或支链烷基;

M为H、HN(R⁵)₃、Na、Li、Cs、K或它们的混合物;

R⁵为H或1至12个碳原子的烷基或羟烷基;

R³为具有1至15个烯属单元的2至30个碳的直链或支链烷基链、或它们的混合物;

Y选自-CH₂O-、-C(O)O-、-OC(O)-、-R⁶OC(O)-或-C(O)OR⁶OC(O)-;

R⁶为1至10个碳的直链或支链亚烷基;

R⁴为1至30个碳的直链、支链或环状结构的烷基基团;且

其中单元D由以下形成:油酸(甲基)丙烯酸酯、亚油酸(甲基)丙烯酸酯、油酸乙基(甲基)丙烯酸酯、亚油酸乙基(甲基)丙烯酸酯、蓖麻油酸(甲基)丙烯酸酯、芥酸(甲基)丙烯酸酯、棕榈油酸(甲基)丙烯酸酯、棕榈油酸乙基(甲基)丙烯酸酯、异油酸(甲基)丙烯酸酯、二十碳烯酸(甲基)丙烯酸酯、十一碳烯酸(甲基)丙烯酸酯、十五碳烯酸(甲基)丙烯酸酯、神经酸(甲基)丙烯酸酯、花生四烯酸(甲基)丙烯酸酯、二十碳五烯酸(甲基)丙烯酸酯、二十二碳六烯酸(甲基)丙烯酸酯、二十碳二烯酸(甲基)丙烯酸酯或二十二碳四烯酸(甲基)丙烯酸酯;

单元A以10至60摩尔%的量存在;

单元B以0至89摩尔%的量存在;

单元C以0至89摩尔%的量存在;

单元D以1至90摩尔%的量存在;并且

单元E以0至89摩尔%的量存在;

其中单体重复单元的总和等于100%。

9. 根据权利要求8所述的组合物,所述组合物还包含(c)脂肪酸化合物,基于(a)+(b)+(c)的总重量总和计,所述脂肪酸化合物的量为0.001至1重量%。

10. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述可交联聚合物化合物(b)具有1500至30,000道尔顿的数均分子量M_n。

11. 根据权利要求8所述的组合物,其中单元C在1至60摩尔%的范围内。

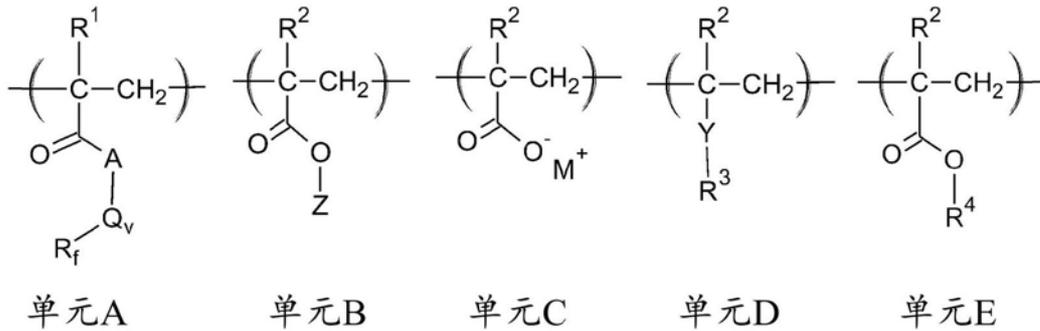
12. 根据权利要求8所述的组合物,其中R_f为2至6个碳原子的直链或支链全氟烷基基团。

13. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述涂料基料是选自含水丙烯酸乳胶漆的水分散的涂料。

14. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述涂料基料包含选自下列的添加剂:TiO₂、粘土、石棉、碳酸钙、氧化锌、氧化铬、硫酸钡、氧化铁、氧化锡、硫酸钙、滑石、云母、硅石、白云石、硫化锌、氧化锑、二氧化锆、二氧化硅、硫化镉、硒化镉、铬酸铅、铬酸锌、钛酸镍、硅藻土、玻璃纤维、玻璃粉、玻璃球、蓝色颜料、红色颜料、黄色颜料、橙色颜料、过程聚集晶体、棕色颜料或绿色颜料。

15. 一种形成涂料的方法,所述方法包括:

(a) 使涂料基料与以任何顺序包含单元A和D且任选地包含单元B、C或E中的一种或多种的可交联聚合物化合物接触,以形成涂料组合物;



其中

R_f 为2至20个碳原子的直链或支链全氟烷基基团,任选地间杂有一个或多个醚氧-0-、- CH_2 -、-CFH-或它们的组合;

A为O、S或N(R'),其中 R' 为H或1至4个碳原子的烷基;

Q为下列的直链、支链或环状结构:亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、砷基或亚砷基、亚磺酰氨基、亚碳酰氨基、羰基氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基或这样的连接基团的组合;

v为0或1;

R^1 为H或 CH_3 ;

R^2 独立地选自H或1至4个碳原子的烷基;

Z为选自下列的亲水性基团:1至10个碳的羟基封端的直链或支链烷基;具有2至20个烷氧基化物重复单元的羟基封端的、羟烷基封端的、硫醇封端的或胺封端的直链或支链烷氧基化物;1至10个碳的硫醇封端的直链或支链烷基;或1至10个碳的含胺直链或支链烷基;

M为H、 $\text{HN}(\text{R}^5)_3$ 、Na、Li、Cs、K或它们的混合物;

R^5 为H或1至12个碳原子的烷基或羟烷基;

R^3 为具有1至15个烯属单元的2至30个碳的直链或支链烷基链、或它们的混合物;

Y选自- CH_2O -、-C(O)O-、-OC(O)-、- R^6OC (O)-或-C(O)OR⁶OC(O)-;

R^6 为1至10个碳的直链或支链亚烷基;

R^4 为1至30个碳的直链、支链或环状结构的烷基基团;且

其中单元D由以下形成:油酸(甲基)丙烯酸酯、亚油酸(甲基)丙烯酸酯、油酸乙基(甲基)丙烯酸酯、亚油酸乙基(甲基)丙烯酸酯、蓖麻油酸(甲基)丙烯酸酯、芥酸(甲基)丙烯酸酯、棕榈油酸(甲基)丙烯酸酯、棕榈油酸乙基(甲基)丙烯酸酯、异油酸(甲基)丙烯酸酯、二十碳烯酸(甲基)丙烯酸酯、十一碳烯酸(甲基)丙烯酸酯、十五碳烯酸(甲基)丙烯酸酯、神经酸(甲基)丙烯酸酯、花生四烯酸(甲基)丙烯酸酯、二十碳五烯酸(甲基)丙烯酸酯、二十二碳六烯酸(甲基)丙烯酸酯、二十碳二烯酸(甲基)丙烯酸酯或二十二碳四烯酸(甲基)丙烯酸酯;

单元A以10至60摩尔%的量存在;

单元B以0至89摩尔%的量存在;

单元C以0至89摩尔%的量存在;

单元D以1至90摩尔%的量存在;并且

单元E以0至89摩尔%的量存在;

其中

所述涂料基料选自水分散的涂料、环氧聚合物涂料、醇酸涂料、I型聚氨酯涂料或不饱和聚酯涂料;

其中

基于所述涂料基料和所述可交联聚合物化合物的总重量计,所述涂料组合物包含95至99.98重量%的量的所述涂料基料和0.02至5重量%的量的所述可交联聚合物化合物;并且所述单体重复单元的总和等于100%;

(b) 将所述涂料组合物施加到基底以形成涂膜;以及

(c) 随后在所述涂膜中使所述单元D的烯属单元聚合。

用于建筑涂料的烯键式可交联氟化聚合物添加剂

技术领域

[0001] 本发明涉及烯键式可交联氟化聚合物化合物及其作为建筑涂料组合物诸如水基乳胶漆中的添加剂以提供耐用的表面效果的用途。

背景技术

[0002] 本发明中所关注的涂料组合物包括醇酸涂料组合物、聚氨酯涂料组合物、可水分散的涂料组合物和不饱和聚酯涂料组合物,通常为漆、透明涂料或染色剂。以上列出的涂料组合物中的所有在干燥或固化之后通常显示低十六烷接触角、容易被油润湿、并且容易弄脏。涂料组合物描述于 *Outlines of Paint Technology* (Halstead Press, 纽约, NY, 第三版, 1990) 和 *Surface Coatings Vol. I, Raw Materials and Their Usage* (Chapman 和 Hall, 纽约, NY, 第二版, 1984) 中。

[0003] 氟化聚合物组合物用于制备多种表面处理材料以向基底提供表面效果。许多这样的组合物为氟化丙烯酸酯聚合物或共聚物,其在全氟烷基链中主要包含八个或更多个碳以提供期望的特性。Honda 等人在 *Macromolecules*, 2005, 38, 5699-5705 (*《大分子》*, 2005 年, 第 38 卷, 第 5699-5705 页) 中提出,对于含有大于 8 个碳的全氟烷基链而言,以 Rf 基团表示的全氟烷基基团的取向保持平行构型,而对于具有 6 个或更少个碳原子的这样的链而言,则发生重新取向。据称该重新取向会降低表面特性,诸如接触角。因此,含有较短全氟烷基链的聚合物传统上一一直未获得商业成功。

[0004] 可交联丙烯酸类聚合物已被用作用于形成耐用涂料的膜树脂。美国专利 6,727,314 中的聚合物体系将蓖麻油甲基丙烯酸酯单体掺入均聚或共聚树脂体系中用于高拉伸强度膜。由于这样的聚合体系被设计成用作主涂料组分,所以它们通常具有禁止迁移到表面的分子量。另外,当用作涂料组合物中的添加剂时,聚合物化合物不具有所需的氟化的且长链烷基疏水官能团以提供可清洁性和耐积垢性。

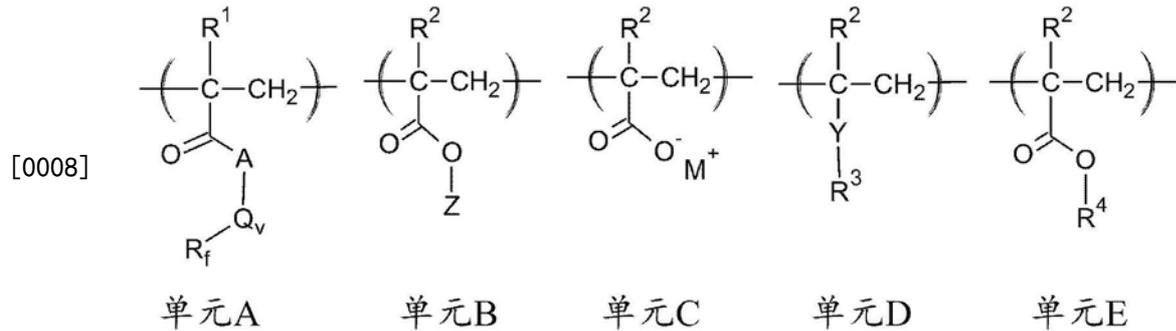
发明内容

[0005] 水基乳胶漆涂料基料诸如用作漆涂料的那些水基乳胶漆涂料基料具有低拒油性和差的可清洁性等级的倾向。为了赋予内用和外用漆表面更好的可清洁性,已经使用包括含氟表面活性剂的小分子添加剂。然而,由于其小分子尺寸,添加剂不能在受到更极端的环境条件的影晌的外用漆中提供长期的性能和耐用性。添加剂可能在几天内从涂层表面洗掉。

[0006] 本发明通过引入包含具有 6 个或更少个碳的短全氟烷基基团的(甲基)丙烯酸氟烷基酯共聚物的聚合物组合物来解决上述问题,该聚合物组合物包含烯键式可交联的含烯烃单体。由于含氟添加剂的聚合性和可交联性,本发明的组合物为水基乳胶漆涂料提供了性能以及耐用性。此外,低分子量使得聚合物在交联之前迁移到涂料表面,以在涂料表面形成耐用的添加剂。本发明的聚合物赋予了意想不到的理想的表面效果,诸如:提高了水和油的接触角、增强了耐积垢性、并增强了涂膜的可清洁性。

[0007] 本发明包含可交联聚合物化合物,该可交联聚合物化合物以任何顺序包含重复单

元A和D且任选地包含单元B、C或E中的一种或多种:



[0009] 其中

[0010] R_f 为2至20个碳原子的直链或支链全氟烷基基团,任选地间杂有一个或多个醚氧- $O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 或它们的组合;A为O、S或N(R'),其中 R' 为H或1至约4个碳原子的烷基;Q为下列的直链、支链或环状结构:亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、砷基或亚砷基(sulfoxy)、亚磺酰氨基、亚碳酰氨基(carbonamido)、羰基氧基、亚尿烷基(urethanylene)、1,3-亚脲基或这样的连接基团的组合; v 为0或1; R^1 为H或 CH_3 ; R^2 独立地选自H或1至约4个碳原子的烷基; Z 为选自下列的亲水性基团:1至10个碳的羟基封端的直链或支链烷基;具有2至20个烷氧基化物重复单元的羟基封端的、羟烷基封端的、硫醇封端的或胺封端的直链或支链烷氧基化物;1至10个碳的硫醇封端的直链或支链烷基;或1至10个碳的含胺直链或支链烷基; M 为H、 $HN(R^5)_3$ 、Na、Li、Cs、K或它们的混合物; R^5 为H或1至12个碳原子的烷基或羟烷基; R^3 为具有1至15个烯属单元的2至30个碳的直链或支链烷基链、或它们的混合物;Y选自 $-CH_2O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-R^6OC(O)-$ 或 $-C(O)OR^6O-$; R^6 为1至10个碳的直链或支链亚烷基; R^4 为1至30个碳的直链、支链或环状结构的烷基基团;单元A以10至60摩尔%的量存在;单元B以0至89摩尔%的量存在;单元C以0至89摩尔%的量存在;单元D以1至90摩尔%的量存在;并且单元E以0至89摩尔%的量存在;其中单体重复单元的总和等于100%。

[0011] 本发明还包括一种组合物,该组合物包含:

[0012] (a) 涂料基料,其选自水分散的涂料、环氧聚合物涂料、醇酸涂料、I型聚氨酯涂料或不饱和聚酯涂料;以及

[0013] (b) 以任何顺序包含重复单元A和D且任选地包含单元B、C或E中的一种或多种的可交联聚合物化合物,其中基于(a)和(b)的总重量计,该组合物包含约95至99.98重量%的量的涂料基料(a)和约0.02至5重量%的量的可交联聚合物化合物(b); R_f 为2至20个碳原子的直链或支链全氟烷基基团,任选地间杂有一个或多个醚氧- $O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 或它们的组合;A为O、S或N(R'),其中 R' 为H或1至约4个碳原子的烷基;Q为下列的直链、支链或环状结构:亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、砷基或亚砷基、亚磺酰氨基、亚碳酰氨基、羰基氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基或这样的连接基团的组合; v 为0或1; R^1 为H或 CH_3 ; R^2 独立地选自H或1至约4个碳原子的烷基; Z 为选自下列的亲水性基团:1至10个碳的羟基封端的直链或支链烷基;具有2至20个烷氧基化物重复单元的羟基封端的、羟烷基封端的、硫醇封端的或胺封端的直链或支链烷氧基化物;1至10个碳的硫醇封端的直链或支链烷基;或1至10个碳的含胺直链或支链烷基; M 为H、 $HN(R^5)_3$ 、Na、Li、Cs、K或它们的混合物; R^5 为H或1至12个碳原子的烷基或羟烷基; R^3 为具有1至15个烯属单元的2至30个碳的直链或支链烷基链、或它们的混合物;Y选自 $-CH_2O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-R^6OC(O)-$ 或 $-C(O)OR^6O-$; R^6 为1至10个碳的直链或支链亚烷基

基;R⁴为1至30个碳的直链、支链或环状结构的烷基基团;单元A以10至60摩尔%的量存在;单元B以0至89摩尔%的量存在;单元C以0至89摩尔%的量存在;单元D以1至90摩尔%的量存在;并且单元E以0至89摩尔%的量存在;其中单体重复单元的总和等于100%。

[0014] 在另一个实施方案中,本发明包括形成涂料的方法,该方法包括:

[0015] (a) 使涂料基料与以任何顺序包含重复单元A和D且任选地包含单元B、C或E中的一种或多种的可交联聚合物化合物接触,以形成涂料组合物;

[0016] 其中R_f为2至20个碳原子的直链或支链全氟烷基基团,任选地间杂有一个或多个醚氧-O-、-CH₂-、-CFH-或它们的组合;A为O、S或N(R'),其中R'为H或1至约4个碳原子的烷基;Q为下列的直链、支链或环状结构:亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、砷基或亚砷基、亚磺酰氨基、亚碳酰氨基、羰基氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基或这样的连接基团的组合;v为0或1;R¹为H或CH₃;R²独立地选自H或1至约4个碳原子的烷基;Z为选自下列的亲水性基团:1至10个碳的羟基封端的直链或支链烷基;具有2至20个烷氧基化物重复单元的羟基封端的、羟烷基封端的、硫醇封端的或胺封端的直链或支链烷氧基化物;1至10个碳的硫醇封端的直链或支链烷基;或1至10个碳的含胺直链或支链烷基;M为H、HN(R⁵)₃、Na、Li、Cs、K或它们的混合物;R⁵为H或1至12个碳原子的烷基或羟烷基;R³为具有1至15个烯属单元的2至30个碳的直链或支链烷基链、或它们的混合物;Y选自-CH₂O-、-C(O)O-、-OC(O)-、-R⁶OC(O)-或-C(O)OR⁶O-;R⁶为1至10个碳的直链或支链亚烷基;R⁴为1至30个碳的直链、支链或环状结构的烷基基团;单元A以10至60摩尔%的量存在;单元B以0至89摩尔%的量存在;单元C以0至89摩尔%的量存在;单元D以1至90摩尔%的量存在;并且单元E以0至89摩尔%的量存在;其中涂料基料选自水分散的涂料、环氧聚合物涂料、醇酸涂料、I型聚氨酯涂料或不饱和聚酯涂料,其中基于涂料基料和可交联聚合物化合物的总重量计,涂料组合物包含约95至99.98重量%的量的涂料基料和约0.02至5重量%的量的可交联聚合物化合物;并且单体重复单元的总和等于100%;

[0017] (b) 将该涂料组合物施加到基底以形成涂膜;以及

[0018] (c) 随后在涂膜中使单元D的烯属单元聚合。

具体实施方式

[0019] 本文中的商品名以大写体显示。

[0020] 术语“(甲基)丙烯酸类”或“(甲基)丙烯酸酯”分别表示甲基丙烯酸类和/或丙烯酸类,以及甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯;以及术语(甲基)丙烯酰胺表示甲基丙烯酰胺和/或丙烯酰胺。

[0021] 如下文中使用的所谓的术语“醇酸涂料”是指基于醇酸树脂的常规液体涂料,通常为漆、透明涂料或染色剂。醇酸树脂为含有不饱和脂族酸残基的复杂支化和交联聚酯。

[0022] 如下文中使用的所谓的术语“聚氨酯涂料”是指基于I型聚氨酯树脂的常规液体涂料,通常为漆、透明涂料或染色剂。聚氨酯涂料通常包括多异氰酸酯(通常为甲苯二异氰酸酯)与干性油酸的多元醇酯的反应产物。聚氨酯涂料按ASTM D16分为五类。I型聚氨酯涂料含有最少10重量%的预反应自氧化粘结剂,其特征在于不存在显著量的游离异氰酸酯基团。这些也被称为聚醇酸、聚氨酯改性的醇酸、油改性的聚氨酯、聚氨酯油或聚氨酯醇酸。I型聚氨酯涂料是最大体积类别的聚氨酯涂料并且包括漆、透明涂料或染色剂。用于I型聚氨

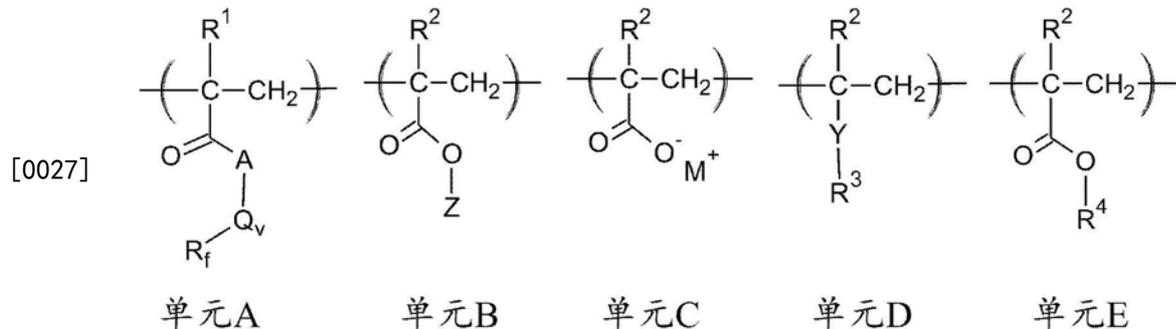
酯涂料的固化涂料通过空气氧化和粘结剂中的不饱和干燥油残余物的聚合而形成。

[0023] 如下文中使用的所谓的术语“不饱和聚酯涂料”是指基于不饱和聚酯树脂、溶解在单体中并且根据需要含有引发剂和催化剂的常规液体涂料,其通常作为漆、透明涂料、染色剂或凝胶涂料配制剂。

[0024] 如本文中使用的所谓的术语“水分散的涂料”是指旨在用于装饰和/或保护基底的面涂料,基本上包括乳液、乳胶、或分散于水相中的成膜材料悬浮液,并且任选地包含表面活性剂、保护胶体和增稠剂、颜料和体质颜料、防腐剂、杀真菌剂、冻融稳定剂、消泡剂、控制pH的试剂、聚结助剂、以及其它成分。水分散的涂料的示例包括但不限于诸如乳胶漆的有颜料的涂料,诸如木材密封剂、染色剂和涂饰剂的无颜料的涂料,用于砌筑和粘固的涂料以及水基沥青乳液。对于乳胶漆,成膜材料是丙烯酸酯丙烯酸类、苯乙烯丙烯酸类、乙烯基-丙烯酸类、乙烯基或它们的混合物的乳胶聚合物。这样的水分散涂料组合物由C.R.Martens描述于“Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings”(Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, 1965)中。

[0025] 如本文中使用的所谓的术语“涂料基料”是指水分散的涂料、环氧聚合物涂料、醇酸涂料、I型聚氨酯涂料或不饱和聚酯涂料的液体配制剂,其随后被施加到基底用于在所述表面上形成持久的膜。涂料基料包括在常规液体涂料中发现的那些溶剂、颜料、填料和功能添加剂。例如,涂料基料配制剂可包括分散在水中的聚合物树脂和颜料,其中聚合物树脂是丙烯酸类聚合物乳胶、乙烯基-丙烯酸类聚合物、乙烯基聚合物、I型聚氨酯聚合物、醇酸聚合物、环氧聚合物或不饱和聚酯聚合物或它们的混合物。

[0026] 本发明包含可交联聚合物化合物,该可交联聚合物化合物以任何顺序包含重复单元A和D且任选地包含单元B、C或E中的一种或多种:



[0028] 其中 R_f 为2至20个碳原子的直链或支链全氟烷基基团,任选地间杂有一个或多个醚氧-O-、-CH₂-、-CFH-或它们的组合;A为O、S或N(R'),其中R'为H或1至约4个碳原子的烷基;Q为下列的直链、支链或环状结构:亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、砷基或亚砷基、亚磺酰氨基、亚碳酰氨基、羰基氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基或这样的连接基团的组合;v为0或1;R¹为H或CH₃;R²独立地选自H或1至约4个碳原子的烷基;Z为选自下列的亲水性基团:1至10个碳的羟基封端的直链或支链烷基;具有2至20个烷氧基化物重复单元的羟基封端的、羟烷基封端的、硫醇封端的或胺封端的直链或支链烷氧基化物;1至10个碳的硫醇封端的直链或支链烷基;或1至10个碳的含胺直链或支链烷基;M为H、HN(R⁵)₃、Na、Li、Cs、K或它们的混合物;R⁵为H或1至12个碳原子的烷基或羟烷基;R³为具有1至15个烯属单元的2至30个碳的直链或支链烷基链、或它们的混合物;Y选自-CH₂O-、-C(O)O-、-OC(O)-、-R⁶OC(O)-或-C(O)OR⁶O-;R⁶为1至10个碳的直链或支链亚烷基;R⁴为1至30个碳的直链、支链或环状结构的烷基基团;

单元A以10至60摩尔%的量存在；单元B以0至89摩尔%的量存在；单元C以0至89摩尔%的量存在；单元D以1至90摩尔%的量存在；并且单元E以0至89摩尔%的量存在；其中单体重复单元的总和等于100%。

[0029] (甲基)丙烯酸酯共聚物包含两种或更多种衍生自五组中每一组单体的重复单元。形成单元A的单体是氟化单体诸如(甲基)丙烯酸全氟烷基烷基酯,形成单元B的单体是亲水性单体诸如(甲基)丙烯酸羟烷基酯或烷氧基化(甲基)丙烯酸酯,形成单元C的单体是酸性单体诸如(甲基)丙烯酸,它们任选被中和以形成盐,形成单元D的单体是含烯烷基团的单体诸如脂肪酸(甲基),并且形成单元E的单体是疏水性单体诸如(甲基)丙烯酸烷基酯。可交联聚合物化合物的重复单元可以上述比例以任何无规、嵌段或其它顺序出现。

[0030] 可交联聚合物化合物含有来自至少单元A和D的重复单元。在一个实施方案中,单元A以约10至约60摩尔%存在;在另一个实施方案中,单元A以约25至约55摩尔%存在;并且在第三实施方案中,单元A以约30至约50摩尔%存在。在一个实施方案中,单元D以约1至约90摩尔%存在;在另一个实施方案中,单元D以约2至40摩尔%存在;并且在第三实施方案中,单元D以约2至约15摩尔%存在。在一个实施方案中,单元C也存在。在这种情况下,单元C以至少0.1摩尔%的量存在;在另一个实施方案中,单元C以约1至约60摩尔%存在;并且在第三实施方案中,单元C以约20摩尔%至约60摩尔%存在。在一个实施方案中,单元B也以至少0.1摩尔%的量存在于聚合物组合物中;在另一个实施方案中,单元B以约0.1至约60摩尔%存在;并且在第三实施方案中,单元B以约10至约30摩尔%存在。在另一个实施方案中,单元E以至少0.1摩尔%的量存在于聚合物组合物中;在另一个实施方案中,单元E以约0.1至约60摩尔%存在;并且在第三实施方案中,单元E以约10至约30摩尔%存在。在另一个实施方案中,存在单元A、B、C、D或E中的至少四种;并且在另一个实施方案中,存在单元A、B、C、D和E中的全部五种。

[0031] 可交联共聚物化合物必须具有足够高的分子量以提供可清洁性和耐用性,但是具有足够低的分子量以允许聚合物分子在干燥过程期间通过涂布介质迁移到表面。在一个实施方案中,数均分子量 M_n 为约1500至约30,000道尔顿;在第二实施方案中,数均分子量 M_n 为约5000至约20,000道尔顿;并且在第三实施方案中,数均分子量 M_n 为约8000至约15,000道尔顿。在一个实施方案中,重均分子量 M_w 为约5000至约60,000道尔顿;在第二实施方案中,重均分子量 M_w 为约8000至约30,000道尔顿;并且在第三实施方案中,重均分子量 M_w 为约10,000至约20,000道尔顿。多分散指数(PDI)可为约1.0至约3.0;在另一个实施方案中为约1.1至约2.0,并且在第三实施方案中为约1.2至约1.9。在另一个实施方案中,可交联聚合物为高支化聚合物,其由与具有至少两个烯键式不饱和基团的单体共聚而得。在这种情况下, M_w 可为至多达300,000,并且PDI可为至多达6.0。

[0032] 可用于形成单元A的氟化(甲基)丙烯酸酯单体由相应的醇合成。这些氟化(甲基)丙烯酸酯化合物通过相应的醇与(甲基)丙烯酸的酯化或通过(甲基)丙烯酸甲酯的酯交换反应来制备。这样的制备在本领域是公知的。

[0033] 优选地,单元A中的 R_f 是主要含有2至6个碳原子的直链或支链全氟烷基基团,任选地间杂有一个或多个 $-CH_2-$ 或 $-CFH-$ 基团。更具体地, R_f 为2至6个碳原子的直链全氟烷基基团,并且在另一个实施方案中为4至约6个碳原子的直链全氟烷基基团。形成单元A的单体一个优选实施方案是具有下式的(甲基)丙烯酸全氟烷基乙酯:

[0034] $F(CF_2CF_2)_mC_2H_4OC(O)-C(R)=CH_2$

[0035] 其中m为1至约3或它们的混合,并且优选地为2至约3或它们的混合,以及R为H或甲基。

[0036] 单元A中合适的连接基团Q的示例包括亚烷基、亚芳基、烷氧基、亚芳烷基、磺酰基、砜基或亚砜基、亚磺酰氨基、亚碳酰氨基、羰基氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基和这样的连接基团的组合诸如亚磺酰氨基亚烷基的直链、支链或环状结构。在一个实施方案中,Q为1至约15个碳原子的直链亚烷基或-CONR'(C_nH_{2n})-,(C_nH_{2n})基团为是直链或支链的,并且优选是直链的。在这种情况下,n为1至14。在部分A和Q中,R'中的烷基为直链或支链的。在一个实施方案中,Q为1至4个碳原子的直链或支链亚烷基,并且在第二实施方案中,Q为2至4个碳原子的直链或支链亚烷基。还可使用氟化单体的混合物。

[0037] 能够形成氟化(甲基)丙烯酸酯单体的合适的氟化醇包括但不限于C₄F₉SO₂NH(CH₂)₃OH、C₆F₁₃SO₂NH(CH₂)₃OH、C₈F₁₇SO₂NH(CH₂)₃OH、C₄F₉SO₂NH(CH₂)₂OH、C₆F₁₃SO₂NH(CH₂)₂OH、C₈F₁₇SO₂NH(CH₂)₂OH、C₄F₉SO₂N(CH₃)(CH₂)₂OH、C₆F₁₃SO₂N(CH₃)(CH₂)₂OH、C₈F₁₇SO₂N(CH₃)(CH₂)₂OH、C₄F₉CH₂CF₂SO₂NH(CH₂)₃OH、C₃F₇OCF₂CF₂SO₂NH(CH₂)₃OH、C₄F₉CH₂CH₂CF₂CF₂SO₂NH(CH₂)₃OH、C₄F₉OCFHCH₂CH₂SO₂NH(CH₂)₃OH、C₄F₉SO₂CH₂CH₂NH(CH₂)₃OH、C₆F₁₃SO₂CH₂CH₂NH(CH₂)₃OH、C₈F₁₇SO₂CH₂CH₂NH(CH₂)₃OH、C₄F₉CH₂CH₂SO₂NHCH₂CH₂OH、C₆F₁₃CH₂CH₂SO₂NHCH₂CH₂OH、C₈F₁₇CH₂CH₂SO₂NHCH₂CH₂OH、C₄F₉CH₂CH₂SO₂N(CH₃)CH₂CH₂OH、C₆F₁₃CH₂CH₂SO₂N(CH₃)CH₂CH₂OH、C₈F₁₇CH₂CH₂SO₂N(CH₃)CH₂CH₂OH、C₄F₉(CH₂)₂OH、C₆F₁₃(CH₂)₂OH、C₈F₁₇(CH₂)₂OH、C₄F₉OH、C₆F₁₃OH、C₈F₁₇OH、C₄F₉CH₂CH₂CH₂OH、C₆F₁₃CH₂CH₂CH₂OH、C₄F₉CH₂OH、C₆F₁₃CH₂OH、C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂OH、C₆F₁₃CH₂CF₂CH₂CH₂OH、C₄F₉CH₂CF₂CH₂CF₂CH₂CH₂OH、C₃F₇OCF₂CF₂CH₂CH₂OH、C₂F₅OCF₂CF₂CH₂CH₂OH、CF₃OCF₂CF₂CH₂CH₂OH、C₃F₇(OCF₂CF₂)₂CH₂CH₂OH、C₂F₅(OCF₂CF₂)₂CH₂CH₂OH、CF₃(OCF₂CF₂)₂CH₂CH₂OH、C₃F₇OCHF₂CF₂OCH₂CH₂OH、C₂F₅OCHF₂CF₂OCH₂CH₂OH、CF₃OCHF₂CF₂OCH₂CH₂CH₂OH、C₃F₇OCHF₂CF₂OCH₂CH₂CH₂OH、C₂F₅OCHF₂CF₂OCH₂CH₂CH₂OH、CF₃OCHF₂CF₂OCH₂CH₂OH、C₄F₉CH₂CH₂SCH₂CH₂OH、C₆F₁₃CH₂CH₂SCH₂CH₂OH、C₄F₉SCH₂CH₂OH、C₆F₁₃SCH₂CH₂OH、C₄F₉CH₂CH₂CF₂CF₂CH₂CH₂OH、C₃F₇OCF(CF₃)C(O)NHCH₂CH₂OH、C₃F₇OCF(CF₃)C(O)N(CH₃)CH₂CH₂OH、C₄F₉NHC(O)NHCH₂CH₂OH、C₆F₁₃NHC(O)NHCH₂CH₂OH、HCF₂(CF₂)₄CH₂OH、HCF₂(CF₂)₆CH₂OH、HCF₂(CF₂)₈CH₂OH、其类似的变型、以及它们的混合物。

[0038] 用于形成单元B的单体的示例包括含有选自下列的亲水性侧基的(甲基)丙烯酸酯:1至10个碳的羟基封端的直链或支链烷基;具有2至20个烷氧基重复单元的羟基封端的、羟烷基封端的、硫醇封端的、或胺封端的直链或支链烷氧基;1至10个碳的硫醇封端的直链或支链烷基;或1至10个碳的含胺的直链或支链烷基。合适的示例包括但不限于一种或多种(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸烷氧基酯或聚(亚烷基二醇)(甲基)丙烯酸酯。合适的(甲基)丙烯酸羟烷基酯具有2至4个碳原子的烷基链长并且包括丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸3-羟丙酯和甲基丙烯酸3-羟丙酯。在一个实施方案中,R²为H或1至2个碳原子的烷基。当单元B由一个或多个烷氧基化(甲基)丙烯酸酯或聚(亚烷基二醇)(甲基)丙烯酸酯形成时,合适的单体每分子可含有介于1和40个之间的氧化烯单元。在另一个实施方案中,单体每分子含有2至20个氧化烯单元,并且在第三实施方案中,每分子含有4至12个氧化烯单元。这样的单体包括但不限于:(甲基)丙烯酸乙基三乙二醇酯、乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)甲基醚(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化

(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)(甲基)丙烯酸酯或聚(丙二醇)甲醚(甲基)丙烯酸酯。也可使用相似类型的硫醇封端的或胺封端的单体,并根据常规方法合成。

[0039] 在一个实施方案中,用于形成单元C的单体是丙烯酸或甲基丙烯酸;以及M为H、HN(R⁵)₃、Na、Li、Cs、K、或它们的混合物。在一个实施方案中,M为NH₄或Na、或它们的混合物。单元C的重复单元可通过用碱中和该共聚物来形成,包括但不限于碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、氨气、烷基胺或链烷醇胺。

[0040] 在一个实施方案中,用于形成单元D的单体为至少一个具有2至30个碳原子的直链或支链烷基链并且具有1至15个烯属单元的乙烯系或(甲基)丙烯酸系单体。在一个实施方案中,烷基链含有2至22个碳,并且在第三实施方案中,烷基链含有3至18个碳。烷基链可含有1至15个烯属单元,但在另一个实施方案中可含有1至6个烯属单元,并且在第三实施方案中可含有1至3个烯属单元。这样的单体可由羟基封端的(甲基)丙烯酸酯或烯丙基化合物与脂肪酸或其酯的反应形成。脂肪酸可包括但不限于油酸、亚油酸、蓖麻油酸、芥酸、棕榈油酸、异油酸、二十碳烯酸、十一酸、十五碳烯酸、神经酸、松油酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸、二十碳二烯酸、二十二碳四烯酸、以及它们的混合物。用于形成单元D的单体的具体示例包括但不限于油酸(甲基)丙烯酸酯、亚油酸(甲基)丙烯酸酯、棕榈酸甲酯、大豆油甲酯、向日葵油甲酯、油酸乙基(甲基)丙烯酸酯、蓖麻油酸(甲基)丙烯酸酯、芥酸(甲基)丙烯酸酯、棕榈油酸(甲基)丙烯酸酯、异油酸(甲基)丙烯酸酯、二十碳烯酸(甲基)丙烯酸酯、十一碳酸(甲基)丙烯酸酯、十五碳烯酸(甲基)丙烯酸酯、神经酸(甲基)丙烯酸酯、松油酸(甲基)丙烯酸酯、花生四烯酸(甲基)丙烯酸酯、二十碳五烯酸(甲基)丙烯酸酯、二十二碳六烯酸(甲基)丙烯酸酯、二十碳二烯酸(甲基)丙烯酸酯、二十二碳四烯酸(甲基)丙烯酸酯以及具有不同链长的单体的变型。

[0041] 单元E可由具有1至30个碳的侧直链、支链或环状结构的烷基基团的(甲基)丙烯酸系单体形成。在一个实施方案中,烷基含有1至22个碳,并且在第三实施方案中,烷基含有6至22个碳。这样的单体的具体示例包括但不限于:(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸棕榈酸酯、(甲基)丙烯酸辛酸酯、(甲基)丙烯酸caprylic酯、(甲基)丙烯酸豆蔻酸酯、(甲基)丙烯酸花生酸酯、(甲基)丙烯酸山嵛酸酯、(甲基)丙烯酸三十二烷基酯或(甲基)丙烯酸十六烷基酯。

[0042] 由于使用另外的单体,可交联聚合物化合物还可包含或不包含单元A至E以外的另外的重复单元。合适的单体是烯键式不饱和单体,包括但不限于胺单体诸如丙烯酸二乙基氨基乙酯和/或甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸氨基烷基酯盐酸盐、丙烯酰胺、烷基丙烯酰胺或正羟甲基(甲基)丙烯酰胺。当不使用单元A至E以外的另外的重复单元时,总和A+B+C+D+E等于100摩尔%。当存在另外的重复单元时,总和A+B+C+D+E+任何另外的单体重复单元等于100摩尔%。

[0043] 本发明中的含氟聚合物是通过含氟单体和含侧链烯烃的单体的聚合而制备的。聚合方法包括在惰性气氛中,在存在自由基引发剂、链转移剂和任选的其它单体的情况下,将如上文定义的氟化(甲基)丙烯酸酯单体和非氟化(甲基)丙烯酸酯单体在有机溶剂中接触。例如,单体可在配备有搅拌装置的合适反应容器中混合。根据需要提供加热源和冷却源。在

典型的方法中,将含氟单体和含侧链烯烃的单体在反应容器中与溶剂和链转移剂混合以提供反应混合物,并将反应混合物加热至适当的温度,例如80℃。可替代地,可将单体以选择的进料速率以单一或以混合物的形式进料到反应容器中的现有溶液中。在该实施方案中,反应容器中现有的溶液可含有溶剂;溶剂和链转移剂;或溶剂、链转移剂和一种或多种单体。在另一个实施方案中,链转移剂可以选择的进料速率单独或以与一种或多种单体的混合物的形式进料到反应容器中的现有溶液中。在该实施方案中,反应容器中现有的溶液可含有溶剂;溶剂和一种或多种单体;或溶剂、一种或多种单体和引发剂。在每个实施方案中,引发剂可包含在现有的溶液中,或者可在稍后时间进料至反应器中。

[0044] 根据例如有机溶剂的选择和自由基引发剂的选择,在使用有机过氧化物或偶氮化合物的情况下,20-90℃范围内的温度可以是合适的。在使用氧化-还原(氧化还原)引发剂的情况下,0-50℃的温度是合适的。通常在反应混合物达到合适的反应温度或活化温度后加入自由基引发剂。

[0045] 合适的自由基引发剂包括有机过氧化物和偶氮化合物。特别有用的有机过氧化物的示例为过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化物、过氧化乙酰和月桂基过氧化物。特别有用的偶氮化合物的示例包括2,2'-偶氮二(2-脞基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮二(异丁基脞)二盐酸盐和偶氮二异丁腈。偶氮引发剂可从E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE以商品名“VAZO”商购获得。

[0046] 合适的氧化还原引发剂包括过氧二硫酸钾或过氧二硫酸铵;过氧化物如过氧化氢与 Fe^{2+} 、 Cr^{2+} 、 V^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{+} 的组合; HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 或 $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 与 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 ClO^{3-} 或 H_2O_2 的组合;有机醇与 Ce^{4+} 、 V^{5+} 、 Cr^{6+} 或 Mn^{3+} 的组合;以及过氧二磷酸盐化合物与 Ag^+ 、 V^{5+} 或 Co^{2+} 的组合。当需要低温或快速活化时,可以使用这样的系统。

[0047] 自由基引发剂通常在反应单体溶解在溶剂中后和/或在反应混合物处于所需温度之后经过一段时间加入。以有效量加入自由基引发剂。所谓的自由基引发剂的“有效量”是指足以引发单体之间的反应并且优选地以维持反应足够长的时间以使聚合物产物的产率最大化的量。有效量的引发剂将根据所使用的确切组成和反应条件而变化。对于给定的一组条件,有效量的引发剂很容易由本领域技术人员通过实验确定。

[0048] 本发明的组合物还可包含链转移剂(也称为聚合调节剂)的残基。术语“残基”在本文中定义为与聚合物分子共价键合的链转移剂结构的部分。总聚合物反应混合物还可包括一些不含链转移剂残基的聚合物分子。

[0049] 链转移剂可以限制或控制含氟聚合物的分子量的量使用,其量通常为基于所用链转移剂和单体的总量计约1至25摩尔%,优选地约2至20摩尔%,更优选地约3至15摩尔%,并且最优选地5至10摩尔%。在一个实施方案中,使用具有式(I)的亲水性链转移剂:

[0050] (I) $(\text{Y-X-S})_g\text{H}_{2-g}$,

[0051] 其中g为1或2;X为1至约4个碳原子的直链或支链亚烷基,任选地被选自下列的一个或多个亲水性官能团取代:羟基、羧基或胺;并且Y为选自羟基、羧基、硫醇或胺的亲水性官能团。当g=2时,链转移剂是式Y-X-S-S-X-Y的二硫化物。合适的链转移剂包括但不限于十二烷硫醇、硫甘油、巯基乙醇、巯基乙酸、二硫赤藓糖醇、2-巯基丙酸和3-巯基丙酸或它们的混合物。

[0052] 合适的溶剂是沸点低于130℃的烷烃、醇和酮。适用于制备含氟聚合物的有机溶剂

包括甲基异丁基酮、乙酸丁酯、四氢呋喃、丙酮、异丙醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、环己烷、己烷、二噁烷、六氟异丙醇、以及它们中两种或更多种的混合物。环己烷、异丙醇、甲基异丁基酮或它们的混合物是优选的。异丙醇和甲基异丁基酮的共混物是特别优选的，因为两种溶剂与沸点低于100℃的水形成共沸物，有利于将它们从最终的含水分散体中除去。也可使用有机溶剂与其它类型的共溶剂（包括水）的共混物。优选的是含有介于约20%和约80%之间的甲基异丁基酮的异丙醇/甲基异丁基酮共混物。

[0053] 上述用于本发明的方法中的共聚物可以是含水分散体、含水乳液、有机溶剂基分散液或乳液、或者有机溶剂基溶液的形式。在一个方面，聚合物是水分散体的形式。在聚合完成后，如可通过¹H NMR监测的那样，可使用碱性水溶液中和酸性聚合物溶液以形成含水分散体。通过假设所有酸官能团完全形成盐来计算所需碱的量。任选地加入0-5摩尔%过量的碱以确保所有酸转化成盐。乳液的最终pH在约6和约9之间，并且优选地在6和8之间。适合中和的碱是碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、氨气、烷基胺或链烷醇胺。优选的是氨气。中和之后，可通过蒸馏除去有机溶剂以形成完全含水体系。

[0054] 如上所述制备的含氟聚合物组合物可直接用于涂料组合物中，或者可加入添加的溶剂（“施加溶剂”）以达到所需的固体含量。施加溶剂通常是选自醇和酮的溶剂。

[0055] 含氟聚合物组合物可用作涂料添加剂，其中可将含氟聚合物组合物添加到施加到基底的涂料基料中。当将涂料施加到基底时，允许添加剂化合物首先迁移到表面并随后交联以形成耐用的防油、防污和防水表面。

[0056] 因此，本发明提供一种组合物，其包含 (a) 涂料基料，其选自水分散的涂料、环氧聚合物涂料、醇酸涂料、I型聚氨酯涂料或不饱和聚酯涂料；以及 (b) 以任何顺序包含重复单元A或D且任选地包含单元B、C和E中的一种或多种的可交联聚合物化合物，其中基于 (a) 和 (b) 的总重量计，该组合物包含约95至99.98重量%的量的 (a) 和约0.02至5重量%的量的 (b)； R_f 为2至20个碳原子的直链或支链全氟烷基基团，任选地间杂有一个或多个醚氧-0-、-CH₂-、-CFH-或它们的组合；A为O、S或N(R')，其中R'为H或1至约4个碳原子的烷基；Q为下列的直链、支链或环状结构：亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、砜基或亚砜基、亚磺酰氨基、亚碳酰氨基、羰基氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基或这样的连接基团的组合；v为0或1；R¹为H或CH₃；R²独立地选自H或1至约4个碳原子的烷基；Z为选自下列的亲水性基团：1至10个碳的羟基封端的直链或支链烷基；具有2至20个烷氧基化物重复单元的羟基封端的、羟烷基封端的、硫醇封端的或胺封端的直链或支链烷氧基化物；1至10个碳的硫醇封端的直链或支链烷基；或1至10个碳的含胺直链或支链烷基；M为H、HN(R⁵)₃、Na、Li、Cs、K或它们的混合物；R⁵为H或1至12个碳原子的烷基或羟烷基；R³为具有1至15个烯属单元的2至30个碳的直链或支链烷基链、或它们的混合物；Y选自-CH₂O-、-C(O)O-、-OC(O)-、-R⁶OC(O)-或-C(O)OR⁶O-；R⁶为1至10个碳的直链或支链亚烷基；R⁴为1至30个碳的直链、支链或环状结构的烷基基团；单元A以10至60摩尔%的量存在；单元B以0至89摩尔%的量存在；单元C以0至89摩尔%的量存在；单元D以1至90摩尔%的量存在；并且单元E以0至89摩尔%的量存在。

[0057] 如上所述，涂料基料是水分散的涂料、环氧聚合物涂料、醇酸涂料、I型聚氨酯涂料或不饱和聚酯涂料的液体配制剂，其随后被施加到基底用于在所述表面上形成持久的膜。涂料基料包括在常规液体涂料中发现的那些溶剂、颜料、填料和功能添加剂。通常，涂料基料可包括10至60重量%的树脂化合物、0.1至80重量%的功能添加剂（包括颜料、填料和其

它添加剂),并且其余的涂料基料组合物是水或溶剂。对于建筑涂料,树脂化合物的量为约30至60重量%,包括颜料、扩充剂、填料和其它添加剂的功能添加剂的量为0.1至60重量%,其余为水或溶剂。

[0058] 涂料组合物还可包含另外的组分以对所得到的涂料提供表面效果。例如,组合物还可包含非聚合的烯键式不饱和可交联化合物以为可交联聚合物化合物提供另外的交联位点。在一个实施方案中,该非聚合物可交联化合物是(c)脂肪酸化合物,基于(a)+(b)+(c)的总重量总和计,该脂肪酸化合物的量为约0.001至1重量%。可使用任何脂肪酸,包括用于形成单元D的单体的以上所列的脂肪酸。在一个实施方案中,脂肪酸(c)是与用于形成单元D的单体的脂肪酸相同的脂肪酸。

[0059] 涂料组合物还可包含颜料。这样的颜料可以是涂料基料的一部分,或者可随后添加。任何颜料都可用于本发明。如本文中使用的术语“颜料”是指在使用中为颗粒状且基本上不挥发的透明和不透明成分。如本文中使用的颜料包括标记为颜料的成分,还包括在涂料商品中通常标记为惰性物质、扩充剂、填料和类似物质的成分。

[0060] 可用于本发明的代表性颜料包括但不限于金红石和锐钛矿 TiO_2 、粘土如高岭土、石棉、碳酸钙、氧化锌、氧化铬、硫酸钡、氧化铁、氧化锡、硫酸钙、滑石、云母、硅石、白云石、硫化锌、氧化锑、二氧化锆、二氧化硅、硫化镉、硒化镉、铬酸铅、铬酸锌、钛酸镍、硅藻土、玻璃纤维、玻璃粉、玻璃球、MONASTAL蓝色G(C.I.颜料蓝15)、钼酸盐橙(C.I.颜料红104)、甲苯胺红YW(C.I.颜料3)-过程聚集晶体、酞菁蓝(C.I.颜料蓝15)-乙酸纤维素分散体、甲苯胺红(C.I.颜料红3)、Watchung红BW(C.I.颜料红48)、甲苯胺黄GW(C.I.颜料黄1)、单星蓝BW(C.I.颜料蓝15)、单星绿BW(C.I.颜料绿7)、颜料猩红(C.I.颜料红60)、金棕色(C.I.颜料棕6)、单星绿(C.I.颜料绿7)、单星栗B、单星橙、以及酞绿GW 951。

[0061] 二氧化钛(TiO_2)是用于本发明的优选颜料。可用于本发明的二氧化钛颜料可以是金红石或锐钛矿结晶形式。其一般通过氯化物方法或硫酸盐方法制备。在氯化物方法中, $TiCl_4$ 被氧化为 TiO_2 颗粒。在硫酸盐方法中,将硫酸和含钛的矿石溶解,然后所得溶液经过一系列步骤产生 TiO_2 。硫酸盐和氯化物方法两者均更详细地描述于John Wiley&Sons, NY (1988),“The Pigment Handbook”,第2版第1卷中,其中的教导内容以引用方式并入本文。

[0062] 当用作涂料基料的添加剂时,例如通过将氟聚合物组合物与涂料基料混合,经由充分接触将可交联聚合物化合物有效地引入到涂料基料中。可在例如且方便地在环境温度下进行含氟聚合物和涂层基料的接触。可采用更复杂的接触或混合方法,如使用机械摇荡器或提供热量。这样的方法一般不是必要的,并且一般不显著改善最终的涂料组合物。在一个方面,涂料基料树脂的聚合物和添加剂的聚合物在组成上是不同的。

[0063] 当用作涂料基料的添加剂时,本发明的组合物一般按含氟聚合物干重相对于湿漆重量的重量百分比计约0.02重量%至约5重量%加入。在一个实施方案中,使用约0.02重量%至约0.5重量%,并且在第三实施方案中,将约0.05重量%至约0.25重量%的可交联聚合物化合物加入到漆中。

[0064] 在另一个实施方案中,本发明包括形成涂料的方法,该方法包括:(a)使涂料基料与以任何顺序包含重复单元A和D且任选地包含单元B、C或E中的一种或多种的可交联聚合物化合物接触,以形成涂料组合物;其中 R_f 为2至20个碳原子的直链或支链全氟烷基基团,任选地间杂有一个或多个醚氧-O-、- CH_2 -、-CFH-或它们的组合;A为O、S或N(R'),其中 R' 为H

或1至约4个碳原子的烷基;Q为下列的直链、支链或环状结构:亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、砜基或亚砜基、亚磺酰氨基、亚碳酰氨基、羰基氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基或这样的连接基团的组合;v为0或1;R¹为H或CH₃;R²独立地选自H或1至约4个碳原子的烷基;Z为选自下列的亲水性基团:1至10个碳的羟基封端的直链或支链烷基;具有2至20个烷氧基化物重复单元的羟基封端的、羟烷基封端的、硫醇封端的或胺封端的直链或支链烷氧基化物;1至10个碳的硫醇封端的直链或支链烷基;或1至10个碳的含胺直链或支链烷基;M为H、HN(R⁵)₃、Na、Li、Cs、K或它们的混合物;R⁵为H或1至12个碳原子的烷基或羟烷基;R³为具有1至15个烯属单元的2至30个碳的直链或支链烷基链、或它们的混合物;Y选自-CH₂O-、-C(O)O-、-OC(O)-、-R⁶OC(O)-或-C(O)OR⁶O-;R⁶为1至10个碳的直链或支链亚烷基;R⁴为1至30个碳的直链、支链或环状结构的烷基基团;单元A以10至60摩尔%的量存在;单元B以0至89摩尔%的量存在;单元C以0至89摩尔%的量存在;单元D以1至90摩尔%的量存在;并且单元E以0至89摩尔%的量存在;其中涂料基料选自水分散的涂料、环氧聚合物涂料、醇酸涂料、I型聚氨酯涂料或不饱和聚酯涂料,其中基于涂料基料和可交联聚合物化合物的总重量计,涂料包含约95至99.98重量%的量的涂料基料和约0.02至5重量%的量的可交联聚合物化合物;并且单体重复单元的总和等于100%;(b)将该涂料组合物施加到基底以形成涂膜;以及(c)随后在涂膜中使单元D的烯属单元聚合。

[0065] 本发明的涂料组合物可用于向多种基底提供保护性和/或装饰性涂层。这样的基底主要包括构造材料和硬质表面。基底优选地选自木材、金属、墙板、砖石、混凝土、纤维板和纸材。其它材料也可用作基底。

[0066] 本发明的涂料可用于处理基底,通过将基底与包含涂料基料和可交联聚合物化合物的涂料组合物接触,并将涂料组合物干燥或固化在基底上,从而处理基底。可采用任何使涂料组合物与基底接触的方法。这样的方法是本领域技术人员熟知的,诸如刷涂、喷雾、辊涂、刮涂、擦拭、浸蘸、泡沫、液体注射、浸没或浇铸。在将涂料施加到基底之后,使用任何常规方法使聚合物化合物聚合,包括使添加剂通过氧化固化在空气中交联。也可使用辐射固化,包括UV固化。固化引发剂和添加剂可与涂料组合物混合以提高固化效率。

[0067] 本发明的组合物为涂料提供了性能以及耐用性。它们赋予了意想不到的理想的表面效果,诸如:提高了水和油的接触角、增强了耐积垢性、并增强了涂膜的可清洁性。由于这些原因,本发明的化合物特别适合用作外用涂料和漆的添加剂。

[0068] 材料和测试方法

[0069] 除非另外指明,否则所有溶剂和试剂均购自Sigma-Aldrich,并且按供应的原样直接使用。甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯和丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯得自DuPont Chemicals&Fluoroproducts。使用配备有示差折光率检测器、多角度光散射光度计和差分毛细管粘度计ViscoStar™的尺寸排阻色谱(SEC)系统[Alliance 2695™,Waters Corporation(Milford,MA)]进行分子量分析。

[0070] 测试方法

[0071] 油漆中聚合物添加剂的定量投料和测试板施加

[0072] 将本发明的含氟丙烯酸共聚物的含水分散体以350ppm的氟含量加入到选定的市售内用和外用乳胶漆中,其在给料之前不含氟添加剂。使用顶置式考尔斯叶片搅拌器(Cowles Blade stirrer)在600rpm下混合样品10分钟。然后将混合物转移至玻璃瓶,密封

并放置在辊式开炼机上过夜,使含氟聚合物均匀混合。然后使用5mL伯德式涂膜器(bird-applicator)通过BYK-Gardner刮涂装置将样品均匀刮涂在黑色Leneta Mylar[®]卡(5.5"×10")或铝Q-板(4"×12")上。之后将漆膜在室温下干燥7天。

[0073] 测试方法1:通过接触角测量评估拒油性

[0074] 使用油接触角测量来测试含氟添加剂向漆膜表面的迁移。通过测角计在涂敷了干燥漆膜的Leneta板的1英寸测试带上进行油接触角测试。

[0075] 使用Ramé-Hart 200型标准自动测角计,该测角计采用DROP image标准软件并且配备有250μL注射器的自动分配体系和带照明的标本台组合件。测角计相机通过接口与计算机相连,使得能够在计算机屏幕上看到液滴。使用该软件,可在计算机屏幕上独立调节水平轴线和正交线。

[0076] 在测量接触角之前,将样品放置在样品台上并调节竖直游标以对齐目镜的水平线(轴线),与样品的水平面重合。定位该台相对于目镜的水平位置以便观察样品界面处测试流体液滴界面区的一侧。

[0077] 为测定测试流体在样本上的接触角,使用30μL的吸移管尖头和自动分配体系转移校准量的测试流体,将大约一滴测试流体分配到样本上。对于油接触角测量,适宜使用十六烷。在型号200的情况下,在经由样本台调节使样本水平后,经由软件调节水平线和正交线,并且计算机根据建模液滴外观来计算接触角。初始接触角是将测试流体分配到样本表面之后立即测得的角度。大于30度的初始接触角是有效拒油性的标志。

[0078] 测试方法2:外用油漆的耐积垢性(DPR)测试

[0079] DPR测试用于评估涂漆板防止污垢积聚的能力。该测试使用由硅胶(38.7%)、氧化铝粉末(38.7%)、黑色氧化铁粉末(19.35%)和灯黑粉末(3.22%)组成的人造干燥污垢。将灰尘组分混合并放在辊上48小时以充分混合并储存在分级器中。

[0080] 将外用涂料样品拉伸成切成尺寸为1.5"×2"的铝Q-板,并将这些样品的四个重复样品粘帖到4"×6"金属板上。使用Hunter Lab色度计测量每个Q-板的初始白度($L^*_{\text{初始}}$)。然后将4"×6"金属面板插入在木块中切成45度角的槽中。装有金属网的灰尘施加器将灰尘分散在板上,直到板完全被灰尘覆盖。然后通过轻轻敲击安装好的板5次在浅托盘内的木块上去除多余的灰尘。然后将装有灰尘的板的4"×6"板夹在Vortex-Genie 2上60秒以除去任何剩余的灰尘。然后将板取出并敲击10次以分离任何剩余的灰尘。使用相同的色度计重新测量每个1.5"×2"样品的白度($L^*_{\text{积尘的}}$),并记录积尘前后的白度差异。这些值是平均值。DPR以 ΔL^* 表示,其中 $\Delta L^* = (L^*_{\text{初始}} - L^*_{\text{积尘的}})$ 。较低的 ΔL^* 值表示较好的耐积垢性。

[0081] 测试方法3:水洗耐用性(油接触角)

[0082] 将外用涂料样品拉伸至切成1.5"×2"尺寸的铝Q-板,以45°的角度固定,并设定为以1L/分钟的流速用流水冲洗5分钟。将样品空气干燥7天,并且然后如测试方法1中所述测量油接触角。

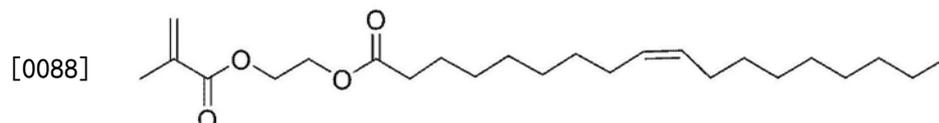
[0083] 测试方法4:DPR和油接触角耐用性的耐候性(WOM)

[0084] 在ATLAS Ci5000氙灯Weather-o-Meter中进行涂覆的Q板的加速风化。氙灯配备有S型Boro内用和外用过滤器。根据D6695进行耐候性循环,循环2次。在风化期间,板经受重复的2小时程序,其包括18分钟的光照和水喷雾,然后仅102分钟的光照。在整个程序中,板保持在63°C,并且在UV过程中,相对湿度保持在50%。

[0085] 对于24小时的WOM程序,刚刚涂覆的铝Q板允许空气干燥7天。使用Hunter Lab色度计测量每个Q-板的初始白度(L*初始)。一组板进行DPR测试(按照测试方法2)以及油和水接触角测试(按照测试方法1)。根据以上描述,将一组重复的板放置在weather-o-meter中并允许进行12个连续的2小时循环。风化循环完成后,将板干燥,根据测试方法1和2进行评估,并重新进行DPR。

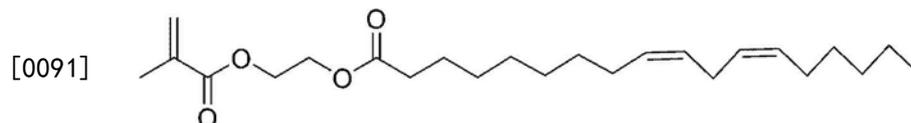
[0086] 实施例

[0087] 单体A的制备



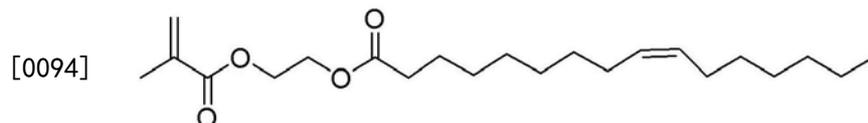
[0089] 将(9Z)-十八烷酸(4.2g,14.86mmol)和乙醚(14.0g)装入配备有氮气入口、加料漏斗和隔膜三颈圆底烧瓶中。向烧瓶中加入1-[3-(二甲基氨基)丙基]-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC1)(3.42g,17.83mmol)和4-(二甲基氨基)吡啶(1.82g,14.86mmol),并且在冰水浴中搅拌10分钟。然后通过加料漏斗加入羟乙基乙基丙烯酸酯(2.13g,16.3mmol)的二乙醚(4g)溶液。加入完成后,将混合物在室温下搅拌12小时。然后将反应混合物倒入饱和氯化铵溶液(20g)中。分层,并且用乙醚(15g)萃取水层。将混合的有机物用水洗涤并用无水MgSO₄干燥。蒸发溶剂,然后在真空下干燥,得到浅黄色油状产物(5.766g,14.8mmol)。¹H NMR(CDC1₃): δ 0.87(t,5.7Hz,3H),1.24-1.36(m,20H),1.62(m,2H),1.94(m,3H),2.0(dt,J=5.7,2.0Hz,4H),2.3(t,J=7.0Hz,2H),4.3(m,4H),5.34(m,2H),5.6(dt,J=5.7,1.6Hz,1H),6.1(m,1H)。

[0090] 单体B的制备



[0092] 按照上述用于制备单体A的方法,由(9Z,12Z)-9,12-十八烷酸(2.40,8.87mmol)和甲基丙烯酸羟乙酯(1.45g,10.8mmol)制得淡黄色油状产物(3.36g,8.57mmol)。产品被微量的甲基丙烯酸羟乙酯污染。¹H NMR(CDC1₃): δ 0.88(t,5.7Hz,3H),1.23-1.36(m,16H),1.62(m,2H),1.94(m,3H),2.0(dt,J=5.7,1.8Hz,4H),2.33(t,J=7.0Hz,2H),4.3(m,4H),5.34(m,4H),5.6(dt,J=5.7,1.6Hz,1H),6.1(m,1H)。

[0093] 单体C的制备



[0095] 按照上述用于制备单体A的方法,由(9Z)-十六碳-9-烯酸(3.21g,12.62mmol)和甲基丙烯酸羟乙酯(1.72g,13.25mmol)制得油状产物(4.32g,11.78mmol)。产物被微量的甲基丙烯酸羟乙酯污染。¹H NMR(CDC1₃): δ 0.88(t,5.8Hz,3H),1.23-1.36(m,16H),1.62(m,2H),1.94(m,3H),2.0(dt,J=6.0,1.6Hz,4H),2.33(t,J=7.0Hz,2H),4.3(m,4H),5.34(m,2H),5.6(dt,J=5.8,1.6Hz,1H),6.2(m,1H)。

[0096] 实施例1

[0097] 向配备有回流冷凝器、氮气曝气线、TEFLON涂布的磁力搅拌棒和用于通过热电偶测量内部温度的浸渍管的250mL三颈圆底烧瓶中装入MIBK (11mL) 和IPA (25mL)。该溶液在室温下用针在氮气下进行子表面曝气1小时。

[0098] 在配备有橡胶隔片和氮气入口的单独的100mL烧瓶装入甲基丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛酯 (14.58g, 33.8mmol)、甲基丙烯酸羟乙酯 (1.46g, 11.22mmol)、单体A (1.0g, 2.53mmol) 和甲基丙烯酸 (3.16g, 36.74mmol)。该溶液在室温下用针在N₂下进行子表面曝气1小时。使用来自第一烧瓶的MIBK/IPA将单体溶液稀释至20mL的总体积。使用来自第一反应烧瓶的曝气的MIBK/IPA (19mL) 制备VAZO 67 (0.395g, 2.05mmol) 的溶液。将VAZO 67溶液和单体溶液载入配备有22号针头的两个单独的20mL注射器中。

[0099] 将1-硫甘油 (0.988g, 9.13mmol) 加入到含有剩余曝气的MIBK/IPA溶剂的第一反应烧瓶中。将反应器加热至80°C (内部温度)。当反应温度达到80°C时,通过注射泵在6小时内装入单体和引发剂。使反应在80°C再搅拌16小时。使用均三甲苯作为内部标准品,通过NMR监测单体消耗 (97%转化率)。还通过GPC分析聚合物样品的数均分子量, $M_n = 5.49\text{kDa}$ 并且 $PDI = 1.8$ 。

[0100] 将MIBK/IPA中的聚合物溶液加热回到70°C。制备由NH₄OH (2.85g, 47.0mmol) 在H₂O (58.3mL) 中的中和溶液并加热至45°C。在20分钟内通过滴液漏斗将氨溶液滴加到聚合物溶液中以获得浑浊的溶液。将溶液在70°C再搅拌1小时,并且在真空下除去MIBK/IPA,产生102.5g聚合物在水中的浑浊黄色分散体, pH为8.0。测得分散体为22.9重量%固体。将计算量的这种聚合物分散体 (350ppm的F) 加入到外用测试漆的样品中,并且根据所述的测试方法评估涂层板。

[0101] 实施例2

[0102] 按照与实施例1中所述类似的工序,使用甲基丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛酯 (14.58g, 33.8mmol)、甲基丙烯酸羟乙酯 (1.46g, 11.22mmol)、单体A (6.25g, 9.66mmol) 和甲基丙烯酸 (3.16g, 36.74mmol)、VAZO67 (0.395g, 2.05mmol) 和1-硫甘油 (0.988g, 9.13mmol) 链转移剂进行半成批聚合反应以提供具有 >98% 单体转化率的聚合物溶液 (¹H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的数均分子量, $M_n = 4.5\text{kDa}$ 并且 $PDI = 1.8$ 。

[0103] 用H₂O (58.3g) 中的NH₄OH (2.85g, 47.0mmol) 中和聚合物,然后在真空下除去有机溶剂,得到在水中浑浊的黄色分散体 (117.5g, 22.0重量%固体, pH 8.5)。将计算量的这种聚合物分散体 (350ppm的F) 加入到外用测试漆的样品中,并且根据所述的测试方法评估涂层板。

[0104] 实施例3

[0105] 按照与实施例1中所述类似的工序,使用甲基丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛酯 (14.58g, 33.8mmol)、单体A (6.7g, 15.45mmol) 和甲基丙烯酸 (3.16g, 36.74mmol)、VAZO 67 (0.395g, 2.05mmol) 和1-硫甘油 (0.988g, 9.13mmol) 链转移剂进行半成批聚合反应,产生具有 >97% 单体转化率的聚合物溶液 (¹H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的数均分子量, $M_n = 11.0\text{kDa}$ 并且 $PDI = 2.8$ 。

[0106] 用H₂O (58.3g) 中的NH₄OH (2.85g, 47.0mmol) 中和聚合物,然后在真空下除去有机溶剂,得到在水中浑浊的黄色分散体 (23重量%固体, pH 8.0)。将计算量的这种聚合物分散体 (350ppm的F) 加入到外用测试漆的样品中,并且根据所述的测试方法评估涂层板。

[0107] 实施例4

[0108] 按照与实施例1中所述类似的工序,使用甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.58g,33.8mmol)、甲基丙烯酸羟乙酯(1.46g,11.22mmol)、单体B(0.55g,1.41mmol)、甲基丙烯酸(3.16g,36.74mmol)、VAZO67(0.395g,2.05mmol)和1-硫甘油(0.988g,9.13mmol)链转移剂进行半成批聚合反应,产生具有>97%单体转化率的聚合物溶液(¹H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的数均分子量, $M_n=5.1\text{kDa}$ 并且PDI=2.0。

[0109] 用H₂O(58.3g)中的NH₄OH(2.85g,47.0mmol)中和聚合物,然后在真空下除去有机溶剂,得到在水中浑浊的黄色分散体(27.7重量%固体,pH 8.0)。将计算量的这种聚合物分散体(350ppm的F)加入到外用测试漆的样品中,并且根据所述的测试方法评估涂层板。

[0110] 实施例5

[0111] 制备实施例1中所述的聚合物(350ppm F)和油酸(0.05g,50ppm)的共混物并与外用测试漆共混。按照所述的测试方法评估涂层板。

[0112] 实施例6

[0113] 制备实施例1中所述的聚合物(350ppm F)和油酸(0.10g,100ppm)的共混物并与外用测试漆共混。按照所述的测试方法评估涂层板。

[0114] 实施例7

[0115] 制备实施例1中所述的聚合物(350ppm F)和油酸(0.175g,175ppm)的共混物并与外用测试漆共混。按照所述的测试方法评估涂层板。

[0116] 实施例8

[0117] 按照与实施例1中所述类似的工序,使用甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.58g,33.8mmol)、单体A(13.73g,34.8mmol)、2-甲基丙烯酸羟乙酯(1.13g,8.7mmol)、甲基丙烯酸(0.75g,8.7mmol)、VAZO 67(0.395g,2.05mmol)和1-硫甘油(0.85g,7.86mmol)链转移剂进行半成批聚合反应,以提供具有>90%单体转化率的聚合物溶液(¹H NMR)。分析MIBK/IPA中的聚合物溶液的固体%,测定为41重量%。将计算量的这种聚合物分散体(350ppm的F)加入到外用测试漆的样品中,并且根据所述的测试方法评估涂层板。

[0118] 比较例A

[0119] 按照与实施例1中所述类似的工序,使用甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.58g,33.8mmol)、甲基丙烯酸羟乙酯(2.51g,19.3mmol)、甲基丙烯酸(2.67g,31.0mmol)、VAZO 67(0.395g,2.05mmol)和1-硫甘油(0.840g,7.76mmol)链转移剂进行半成批聚合反应,产生具有>95%单体转化率的聚合物溶液(¹H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的数均分子量, $M_n=5.7\text{kDa}$ 并且PDI=1.95。

[0120] 用H₂O(58.3g)中的NH₄OH(2.39g,39.4mmol)中和聚合物,然后在真空下除去有机溶剂,得到在水中浑浊的黄色分散体(90.5g,21.7重量%固体,pH 9)。将计算量的这种聚合物分散体(350ppm的F)加入到外用测试漆的样品中,并且根据所述的测试方法评估涂层板。

[0121] 比较例B

[0122] 将不含添加剂的外用测试漆的样品施加到涂层板并按照所述的测试方法进行评估。

[0123] 表1:油接触角和耐积垢性

| 实施例 | 油接触角* | | | 耐积垢性** | |
|-----|-------|----|-------|--------|-------|
| | 初始 | 水洗 | WOM之后 | 初始 | WOM之后 |
| 1 | 73 | 65 | 31 | 1.2 | 2.8 |
| 2 | 76 | 65 | 36 | 1.7 | 2.3 |
| 3 | 75 | 70 | 43 | 2.1 | 2.9 |
| 4 | 76 | 66 | 36 | 3.0 | 5.0 |
| 5 | 74 | 68 | 44 | 0.9 | 2.8 |
| 6 | 74 | 67 | 40 | 1.3 | 2.7 |
| 7 | 72 | 69 | 48 | 2.1 | 2.8 |
| 8 | 80 | - | 69 | 1.6 | 0.9 |
| A | 73 | 56 | 20 | 1.5 | 2.8 |
| B | 0 | 0 | 0 | 8.5 | 10.2 |

[0125] *值越高,表示接触角性能越好。

[0126] **值越低,表示DPR性能越好。

[0127] 含有可交联聚合物添加剂的涂覆表面显示出良好的初始油接触角和初始DPR。与对照物(无添加剂)相比,它们在水洗和风化时也显示出油接触角保持性和良好的DPR性能。此外,与不含可交联烯属基团的比较聚合物添加剂相比,实施例1-7中所述的含有可交联聚合物添加剂的涂覆表面显示出更好的油接触角保持性。