

[19]中华人民共和国专利局



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91109844.5

[51]Int.Cl⁶

C08F214 / 24

C09D127 / 12

／ ／ (C08F214 / 24,214 : 26)

[45]授权公告日 1997 年 12 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1036720C

[22]申请日 91.10.19 [24]颁证日 97.9.13

[21]申请号 91109844.5

[30]优先权

[32]90.10.19[33]FR[31]9012970

[73]专利权人 阿托化学公司

地址 法国普托

[72]发明人 P·卡普勒 J-L·佩里龙

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

[56]参考文献

EPA0391231

C08F214 / 18

GBA2163756

C08F214 / 24

US4788266

C08F214 / 24

审查员 郭 俭

权利要求书 2 页 说明书 28 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含氟可硬化共聚物制备方法

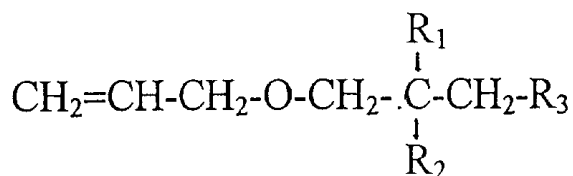
[57]摘要

含有含氟单体和烯丙基单体共聚链段的可硬化共聚物制法是在溶剂中 30-120℃ 和 $10^6-8 \times 10^6$ Pa 下使四氟乙烯、三氟氯乙烯、偏二氟乙烯或其混合物,式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{CH}_2-\text{R}_3$ 中 R_1 为 H 或 CH_2OH , R_2 为 OH 或 CH_2OH 及 R_3 为 CH_3 或 OH, R_1 和 R_3 不同时为 H 和 CH_3 的单体及式 $\text{CH}_2=\text{CR}_4-\text{X}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$ 中 n 为 3-12, R_4 为 H 或 CH_3 及 X 为 CH_2O 或 COO 的单体共聚。所得共聚物可用于油漆或清漆。

权 利 要 求 书

1. 以含氟单体和烯丙基单体为主要成分的可硬化^共聚物制备方法, 其特征在于使下列单体在有机溶剂中于 30-120 °C 温度和 $1 \times 10^6 - 8 \times 10^6 \text{ Pa}$ 压力下共聚:

- a. 四氟乙烯
- b. 三氟氯乙烯、偏二氯乙烯或二者的混合物,
- c. 下式的烯丙基多元醇:



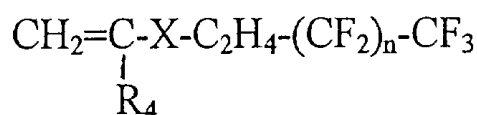
式中 R_1 是 H 或 CH_2OH ,

R_2 是 OH 或 CH_2OH , 和

R_3 是 CH_3 或 OH,

但 R_1 和 R_3 不能同时为 H 和 CH_3 , 以及

- d. 下式的带有氟碳链的烯丙基或丙烯酸单体链段



式中 n 是 3-12 的数

R_4 是 H 或 CH_3 , 和

X 是 CH_2-O 或 $\text{C}-\text{O}$
 $\quad \quad \quad \parallel$
 $\quad \quad \quad \text{O}$

2. 根据权利要求 1 的共聚物, 其特征在于对于 100 摩尔聚合单体, 使用下列单体进行共聚:

- a. 14-45 摩尔四氟乙烯
- b. 25-81 摩尔三氟氯乙烯、偏二氯乙烯或二者的混合物,
- c. 4-15 摩尔烯丙基多元醇, 以及
- d. 1-7 摩尔含氟碳的烯丙基或丙烯酸单体。

3.根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}_5$ 中 R_5 为丁基、异丁基、丙基或异丙基的不含羟基的乙烯基醚与必须进入共聚反应的单体相结合。

4.根据权利要求 3 的方法,其特征式对于 100 摩尔单体,加入高达 33 摩尔不含羟基的乙烯基醚。

5.根据权利要求 1 的方法,其特征式在于所述溶剂是醇或醋酸酯。

含氟可硬化共聚物制备方法

本发明涉及四氟乙烯(C_2F_4)、至少另一种选自三氟氯乙烯(C_2F_3Cl)和偏二氟乙烯($C_2H_2F_2$)的含氟单体、烯丙基多元醇和带有碳氟链的烯丙基或丙烯酸单体的可硬化含氟共聚物制备方法。此共聚物可溶于有机溶剂,特别被推荐用于制造油漆和清漆,它们的主要性能之一就是耐沾污和耐染污。

含氟聚合物以其良好的机械性能以及优异的耐化学品和耐气候性而众所周知。但是,由于它不溶于常规的溶剂使得它不能用于某些应用,例如作为制备要求其漆膜有良好耐受力且便于维护的性能清漆和油漆所用的树脂的应用。

为了充分利用含氟聚合物的性能而又避免其缺点,已研究出一些使其能溶于常规有机溶剂的方法。为此,已知是通过各种烯类不饱和单体(其中至少有一种是含氟单体)的共聚来降低含氟共聚物的结晶度。但由于其低的结晶度,这种共聚物通常具有较差的机械性能,特别是硬度很低。因此,对于某些应用,特别是对于用于制备油漆和清漆,希望其保持足够的刚度并通过在其结构中引入官能团而使其成为可硬化的。

在法国专利 2, 488, 260 中介绍了这种含氟可硬化共聚物。在其主链的 α 碳上连接有氟原子,这一点对于使产品具有良好的耐老化性能来说是必不可少的。由于在主链的 α 碳上有氟原子存在,还使得共聚物不易积存落上的灰尘,因此含氟油漆要比其它油漆脏得更慢。然而,主链的 α 碳上存在氟原子,在透明油漆总是存在划迹,甚至在洗涤之后的情况下,明显不能保证不留下污痕。为了试图改善该

抗污性能,已研究出几种解决办法,主要是在下文中叙述的技术。

为了避免涂层很快被灰尘弄脏,在欧洲专利 EP186186 中提出,防污涂层的特征是将具有反应点的含氟聚合物与下面类型的特定氟碳化合物结合: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

或 $\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - (\text{CF}_2)_m - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ 。

这种物质结合太少一般不产生防污效果,而量大了又会限制薄膜的交联度,在以后造成颜料在油漆和清漆中,这又会在使用时破坏颜色的均匀性。

在欧洲专利 EP 311052 中介绍了一种耐污涂层,它是将含氟聚合物和一种含有聚氟碳链形式的氟和亲水单体链节的特定共聚物结合在一起而制得的。引入这种特定共聚物对涂层的良好耐老化性能是不利的。

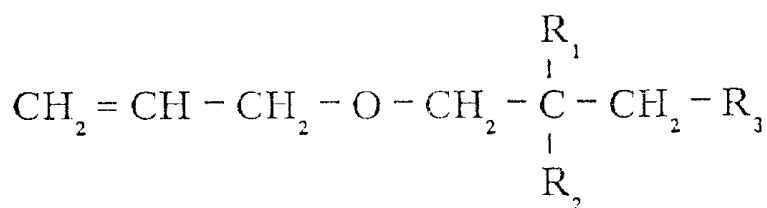
在实际的技术情况下,由于重复的污染和清洗而没有持久的防污性能这个问题仍未得到解决。本发明可以解决这个问题。

除了这个特殊性能之外,本发明的含氟共聚物在有或没有硬化剂存在下容易硬化。此共聚物在适于油漆和清漆应用的溶剂中形成的溶液可用来制成对基材(如金属、陶瓷、木材、塑料或旧漆膜本身)有良好粘合力的涂层。

本发明的可硬化共聚物含有含氟单体与烯丙基单体共聚的链段,其特征在于:

a) 含氟单体的链段来自四氟乙烯和至少另一种选自三氟氯乙烯和偏二氟乙烯的含氟单体的组合,

b) 烯丙基单体是下式的烯丙基多元醇:

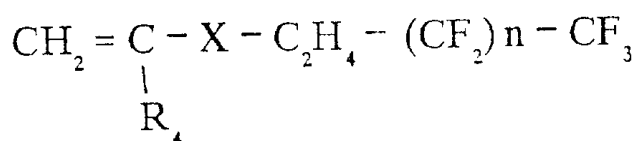


其中 R_1 是 H 或 CH_2OH ,

R_2 是 OH 或 CH_2OH ,

R_3 是 CH_3 或 OH,

但 R_1 和 R_3 不能同时是 H 和 CH_3 , 而且它还含有: c) 下式的带有氟碳链的烯丙基或丙烯酸单体链段:



其中 n 是 3 至 12 的数,

R_4 是 H 或 CH_3 , 和

X 是 $\text{CH}_2 - \text{O}$ 或 $\text{C} - \text{O}$ 。
 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$

该共聚物可任意含有通式为 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{R}_5$ 的不含羟基的乙烯基醚链段, 其中 R_5 是具有 2-13 个碳原子的直链或支链烷基。

对于 100 摩尔共聚单体总量, 所定义的可硬化共聚物的组成一般如下:

四氟乙烯	14-45 摩尔
三氟氯乙烯、偏二氯乙烯或二者的混合物	25-81 摩尔
烯丙基多元醇	4-15 摩尔
含氟碳的烯丙基或丙烯酸单体	1- 7 摩尔。

通过选择含氟单体 C_2F_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ 的组成可以调节此共聚物在油漆和清漆常用的溶剂中的溶解度。最好记住下面的两种单体组成。

第一种, 是富含偏二氯乙烯型, 其特征是 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ 的摩尔数与 C_2

F_4 和 C_2F_3Cl 的摩尔数之和的比如下:

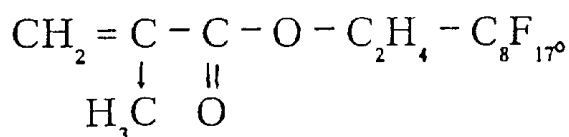
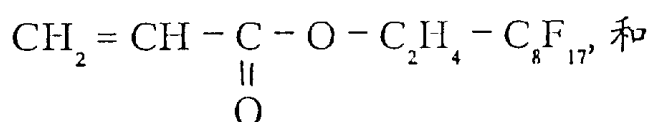
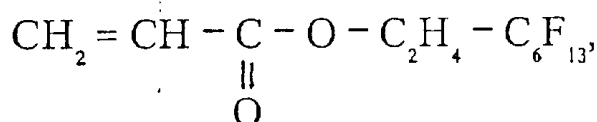
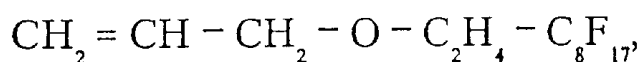
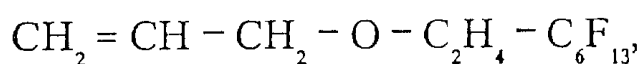
$$1.5 < \frac{C_2H_2F_2}{C_2F_4 + C_2F_3Cl} < 4.$$

第二种, 含有至少 20 摩尔的 $C_2H_2F_2$, 其特征是 C_2F_4 与 C_2F_3Cl 的摩尔数之比如下:

$$0.7 < \frac{C_2F_4}{C_2F_3Cl} < 1.5.$$

在优选的烯丙基多元醇中可以列举出 3-烯丙氧基-1, 2-丙二醇和 三羟甲基丙烷单烯丙基醚。

在优选的带有氟碳链的烯丙基或丙烯酸单体中可以列举出下式的化合物:



当乙烯基醚进入此共聚物的组成中时, 它最好可选自丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、丙基乙烯基醚和异丙基乙烯基醚。

为了能在如油漆或清漆之类的涂层液体组合物中使用此类共聚物, 推荐此种共聚物在 25°C 的二甲基甲酰胺中浓度为 1 克/分升的溶液的比浓对数粘度为 0.06 - 1 分升/克。

C_2F_4 的存在对于能成功地将烯丙基多元醇结合进共聚物链中是

必不可少的。其含量如果低于所述的 14% (摩尔), 则产率, 特别是聚合的动力学会不断降低。而如果含量高于所述的 45% (摩尔), 所得的共聚物会出现在油漆溶剂中溶解度不好的问题。

推荐在共聚时有不含羟基的乙烯基醚存在, 以改善此共聚物对常用溶剂的溶解性。对于 100 摩尔必须进入所述共聚物组成中的基本单体的总量来说, 可以在该可硬化共聚物的组成中引入 33 摩尔不含羟基的乙烯基醚而不损害最终共聚物的性能。

本发明共聚物一般按照熟知的溶液聚合的方法制得。此方法包括, 在约 $30-120^{\circ}\text{C}$, 最好是 $40-80^{\circ}\text{C}$ 的温度和约 $1 \times 10^6-8 \times 10^6$ Pa, 最好是 $1.5 \times 10^6-4 \times 10^6$ Pa 的压力下, 在可溶于有机溶剂的引发剂存在下, 在溶剂介质中使单体进行共聚。

按照本发明, 通过四氟乙烯、至少另一种选自三氟氯乙烯和偏二氯乙烯的含氟单体以及如前所定义的烯丙基多元醇和一种带有氟碳链的烯丙基或丙烯酸单体的共聚而得到该可交联共聚物。对于 100 摩尔共聚单体, 使用了:

14-45 摩尔四氟乙烯;

25-81 摩尔三氟氯乙烯、偏二氯乙烯或二者的混合物;

4-15 摩尔呈烯丙基多元醇形式的烯丙基单体; 和

1-7 摩尔带有氟碳链的烯丙基或丙烯酸单体。

在 100 摩尔这些单体中, 还可任意加入如已定义的不含羟基的乙烯基醚, 其数量可高达 33 摩尔。

按照一种优选的共聚方式, 在预先脱气的带搅拌的反应釜中, 将溶剂加热到所选择的反应温度。将 C_2F_4 、 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ 和/或 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ 的混合物以及任意地初始量的其它单体和任意不含羟基的乙烯基醚加入该反应釜中。

为达到所选的反应压力而要加入反应釜的单体混合物的数量取决于 C_2F_4 、 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ 和/或 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ 在所选溶剂中的溶解度条件。混合物

的重量比是： C_2F_4 、 C_2F_3Cl 和/或 $C_2H_2F_2$ 与溶剂之比一般为 0.1 - 1。

当达到反应压力和反应温度时，向反应釜中加入聚合引发剂。压力下降表示生成了聚合物，用加入 C_2F_4 、 C_2F_3Cl 和/或 $C_2H_2F_2$ 的混合物的方法来补偿此压力降。

可以加入其摩尔组成与初始加入的混合物组成相同的 C_2F_4 、 C_2F_3Cl 和/或 $C_2H_2F_2$ 混合物。

也可以考虑每种单体的固有反应性，并在聚合过程中调整加入的混合物的组成，以使共聚物的组成均匀。

在聚合过程中也可以加入其它各种单体以及任意不含羟基的乙烯基醚。它们可以混合物的形式加入，也可分别加入，可以与 C_2F_4 、 C_2F_3Cl 和/或 $C_2H_2F_2$ 一起加入，也可单独加入。最好加入这些其它单体以及任意的不含羟基的乙烯基醚，使得在整个共聚反应过程中所有单体的混合物的组成保持恒定。

加入 C_2F_4 、 C_2F_3Cl 和/或 $C_2H_2F_2$ 的混合物以保持压力持续足够长的时间，以便达到 10 - 60%，最好是 15 - 40% 的干固含量。

通过脱气可以排出挥发性残留反应物。

如果聚合溶剂适用于油漆和清漆，那么可以原封保留聚合反应釜的提取溶液。否则要通过蒸馏除去该溶剂并用另一种更适于所选用途类型的溶剂来代替它。必要时可以用规定的水来洗涤此溶液，以便除去对储存稳定性有害的在聚合时形成的水溶性残留物。

该共聚反应所选用的溶剂应该能使单体混合物完全溶解，并且对其它反应组分仍保持惰性。它们最好选自醋酸酯类和醇类。在优选的醋酸酯中特别举出醋酸丁酯、醋酸异丁酯和醋酸乙酯。在优选的醇类中可举出正丙醇和叔丁醇。

共聚引发剂本身是公知的，最常用的选自游离基聚合引发剂，如过碳酸二酯类、过叔戊酸酯类和偶氮化合物，例如过碳酸二异丙酯或

过碳酸二环己酯、过叔戊酸叔丁酯或过叔戊酸叔戊酯、偶氮二异丁腈和偶氮双-2,2-二甲基戊腈。

得到的可交联共聚物的数均分子量(M_n)最好为 1000 - 20,000; 这是在室温下溶于二甲基甲酰胺后, 用空间位阻色谱(GPC)技术测定的。此 GPC 测定是在装有 3 根柱子的设备中进行的, 三根柱子分别装有粒度为 10^2 纳米、 10^3 纳米和 10^4 纳米的 WATERS 微细 Styragel 担体, 该设备用聚乙二醇试样标定。检测由一台折光仪来保证。

在溶剂介质中的共聚物本身为透明的溶液。可向此溶剂中加入希望的添加剂, 如颜料、填料、溶剂、稀释剂、催化剂、流变学改性剂、铺展剂、润湿剂、消泡剂、热稳定剂或光稳定剂、增粘剂、共用树脂或交联硬化剂。

在颜料中可以列举出钛白粉、氧化铁、氧化铬绿、钴蓝、铬黄、炭黑或缓蚀颜料如磷酸锌、三磷酸铝等。

在溶剂或稀释剂中可以列举出酯类、酮类、丙二醇醚类和芳族化合物。

在共用树脂中可以举出丙烯酸树脂、聚酯、聚醚和环氧树脂。

在交联硬化剂中可以列举出三聚氰胺—甲醛树脂(可任意醚化)、游离的或已被保护的异氰酸酯或多异氰酸酯、有机酸有机多元或它们的酐。

此共聚物的交联温度一般为 $-20 \sim +270^\circ\text{C}$, 这主要取决于硬化剂的性质。

用耐溶剂试验来判断官能化的含氟共聚物的交联度。用浸有甲乙酮(MEC)的棉花在涂层表面上来回运动擦拭, 直至露出基材。擦拭往返次数超过 50 次表示交联良好, 往返次数超过 100 次表示交联优异。

可以通过喷涂或静电喷涂、浸涂、刷涂或辊涂来涂布以此共聚物

为主要成分的清漆或油漆。

下面各实例用来说明本发明但不限制本发明。

在这些实例中,可以用不同的方法来评估防污能力。

第一种方法包括用 ZISMAN 法测量所得的涂层的临界表面张力,在此方法中,通过测量一系列表面张力 τ_L 逐渐减小的液体的接触角 θ 就可确定临界表面张力 τ_c 。将 $\cos \theta$ 作为 τ_L 的函数,当 $\cos \theta = 1$ 时就得到相当于涂层完全浸润 ($\theta = 0$) 的 τ_L 的最大值。这个值也相当于涂层的临界表面张力 τ_c 。 τ_c 越小则抗污能力越大。

使用的一系列液体如下:

- 新近制备的二次蒸馏水(24 小时以内),
- 二次蒸馏的甘油,
- 二碘甲烷, 和
- 苯甲醇。

用 RAME-HART 型测角仪测量接触角。

第二种方法包括评价对各种类型污染物的耐污性。

用下列试剂在已涂布的基材上将最小 4 厘米²的一个圆形表面弄脏:

牌号为 KIWI 的亮黑色鞋油,

牌号为 PENTEL 的擦不掉的黑色油毛毡, 和

牌号为 ALTONA 的荧光玫瑰色乱涂漆。

在浸泡一周后清洗这些污斑。清洗用浸有甲乙酮的棉花进行。为了将污物吸走,应根据需要经常更换浸湿的棉花。当用干净的棉花往返擦拭 5 次以后,在棉花上用肉眼观察不到污物的痕迹时,就认为清洗已经完成了。用肉眼或用分光比色计测量其与未变化的标准样的比色差来评价污痕或未除去的材料痕迹。

当进行目视试验时,用以下方法来评价污痕:

0 = 无污痕。

1 = 在 25 厘米处看不见颜料痕迹。

2 = 在 30 厘米以外看不见颜料痕迹。

3 = 在 2 米以外看不见颜料痕迹。

4 = 在 5 米以外看不见颜料痕迹。

为了测试耐污性的持久性，将涂有涂层的试样污染一块 4 厘米²的圆形面积。

将被污染的试样在室温下保持 3 分钟，在 3 分钟内升温至 100°C，然后冷却到室温。

然后用浸有甲乙酮 (MEC) 的棉花清洗。为了吸收污物，需要根据需要经常更换浸湿的棉花。

在用干净的棉花往返擦拭 5 次以后，在棉花上用肉眼观察不到污痕时，认为清洗已经结束。

按照前述的标准用目视的方法，或者测量其与未变化的标准样的比色差来评价污痕。

将试样再次污染，仔细使新的污染面与前一次污染面重合。如前面的方法处理此试样，如此反复直至出现明显的差异。

对比例 1

在装备有效搅拌的 3.3 升高压釜中，在真空脱气后加入 2 升叔丁醇、30 克 3-烯丙氧基-1, 2-丙二醇和 10 克分子式为 $C_8F_{17}-C_2H_4-O-CH_2-CH=CH_2$ 的含氟单体。将高压釜内的温度升至 70°C。在此温度下加入 215 克 $C_2H_2F_2$ 、84 克 C_2F_4 ，然后加入 5 克过叔戊酸叔丁酯。压力为 2×10^6 Pa。

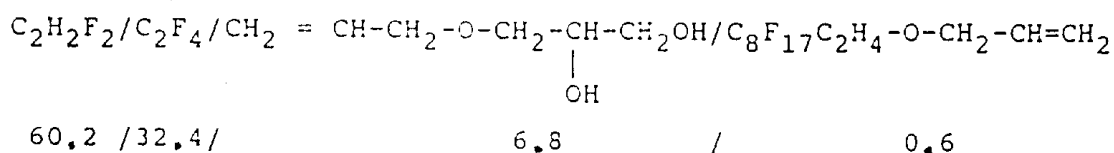
压力下降表示进行了共聚反应，加入摩尔比为 65/35 的 $C_2H_2F_2/C_2F_4$ 的混合物来补偿此压力降。每当加入了 46 克如此定义的单体混合物，就加入 5.5 克 3-烯丙氧基-1, 2-丙二醇和 1.8 克分子式为

$C_8F_{17}-C_2H_4-O-CH_2-CH=CH_2$ 的化合物。在聚合3小时后加入8克过叔戊酸叔丁酯以加速共聚合动力学。在6小时10分钟后,已加入了总量为44克的3-烯丙氧基-1,2-丙二醇、14克分子式为 $C_8F_{17}-C_2H_4-O-CH_2-CH=CH_2$ 的单体和144克摩尔比为65/35的 $C_2H_2F_2/C_2F_4$ 单体混合物。

将高压釜冷却,脱气除去残留单体,减压蒸馏高压釜内容物。回收到445克共聚物,将其溶于醋酸丁酯中。用水洗涤后,该共聚物溶液达到64.4%的干固含量。

在吡啶/邻苯二甲酸酐介质中对此共聚物进行羟基官能团的化学滴定。通过在一个玻璃瓶中溶解140克邻苯二甲酸酐和1升吡啶制成邻苯二甲酸酐的溶液。将1克共聚物加到5毫升反应物中,然后在1小时内加热至95-100°C。冷却之后进行反滴定直至邻苯二甲酸酐消失。滴定得出羟基含量为1.70毫当量/克。

F^{19} 核磁共振分析此共聚物的摩尔组成如下:



此共聚物在25°C的二甲基甲酰胺中浓度为1克/分升的溶液的比浓对数粘度为0.19分升/克。

试验1

将100克前述共聚物溶液与12.5克二异氰酸异佛尔酮酯和2.3克二月桂酸二丁基锡(DBTL)在醋酸丁酯中的10%溶液混合。用12.5克醋酸甲氧基丙酯调节粘度。

将得到的清漆用螺旋刮刀涂布在厚度为0.7毫米的脱脂镀铬铝片上,厚度为100微米。

在室温下将试样干燥 48 小时, 得到干厚度为 30 微米的漆膜。不进行劣化时, 所得到的试片耐甲乙酮往返擦拭 100 次。按照 NFT 30-016 方法测试的 Persoz 硬度为 220 秒, 按照 ASTM D-523-85 测定的 60° 的反射光度为 60%。临界表面张力为 34 毫牛/米。

耐污性和作用持久性的结果在附表中给出。

试验 2

将 120 克钛白粉与 160 克前述共聚物溶液和 40 克醋酸丁酯在 1500 转/分的研磨机中分散 30 分钟制成研磨基料。

在 160 克这种白色研磨基料中加入 20 克前述的共聚物溶液、21.5 克二异氰酸己二醇酯三聚体、2.6 克 DBTL 在醋酸丁酯中的 10% 溶液和 10 克醋酸丁酯。

用螺旋刮刀将得到的油漆涂在厚度 0.7 毫米的脱脂镀铬铝片上, 厚度为 100 微米。

在室温下将此试样干燥 48 小时, 得到干厚度为 28 微米的漆膜。在没有劣化时, 所得的试片能耐受甲乙酮擦拭 100 次往返。按照 NFT 30-016 测试的 Persoz 硬度为 215 秒, 按照 ASTM D523-85 测定的 60° 反射光度为 43%。

临界表面张力为 37 毫牛/米。耐污性和作用持久性表示在附表中。

试验 3

制备与试验 2 同样的油漆。为了进行干燥将涂布的板在 80°C 烘烤 30 分钟。

干厚度为 28 微米的漆膜在未劣化的情况下能耐受甲乙酮擦拭 100 次往返, 按照 NFT 30016 测定的 Persoz 硬度为 228 秒, 按照 ASTM D523-85 测定的 60° 反射光度为 46%。临界表面张力为 37.7 毫牛/米。耐污性和作用持久性列在附表中。

对比例 2

试验 4

由市售商名为 LUMIFLON AD (由 ASAHI GLASS 公司销售) 的商品含氟共聚物制备油漆, 此共聚物的特征如下:

三氟氯乙烯和乙烯基醚的共聚物, 数均分子量 20, 000, 羟基指数 32 毫克 KOH/克、玻璃化温度 $42 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 在二甲苯中配成 60% 溶液。

为此, 首先在 1500 转/分的研磨机中将 118 克钛白粉在 196.5 克商品含氟共聚物中分散 30 分钟而制成颜料基料。

然后用 21.7 克市售商名为 LUMIFLON LAD 的商品含氟共聚物稀释 78.6 克此基料。加入 7.95 克二异氰酸己二醇酯三聚物和 0.2 克 DBTL 在醋酸丁酯中的 10% 溶液。用 19.8 克醋酸丁酯调节粘度。用螺旋刮刀将所得油漆涂在厚度为 0.7 毫米的脱脂镀铬铝片上, 厚度为 100 微米。

在室温下将此试样干燥 48 小时, 得到干厚度为 26 微米的膜。在未劣化的情况下所得漆膜能耐甲乙酮擦拭 100 次往返, 按照 NFT 30016 测定的 Persoz 硬度为 237 秒, 按照 ASTM D-523-85 测定的 60° 反射光度为 78%。

临界表面张力 39.5 毫牛/米。如附表中所示, 耐污性和作用持久性不是很高。

试验 5

制备与试验 4 中所述相同的油漆, 但在 80°C 下将涂好的板烘烤 30 分钟进行干燥。

在未受劣化的情况下, 干厚度为 26 微米的漆膜能耐受甲乙酮往返 100 次擦拭, 按照 NFT 30016 测试的 Persoz 硬度为 240 秒, 按照 ASTM D-523-85 测试的 60° 反射光度为 79%。临界表面张力为 40 毫牛/米。如附表中所示, 耐污性和作用持久性也不是很高。

试验 6

制备与试验 4 中所述相同的试样。

通过混合 40 克市售商名为 LUMIFLON AD 的含羟基多氟丙烯类商品共聚物 (在醋酸丁酯中的 50% 溶液 - 粘度 2600 毫帕·秒, 羟基含量为 1.3%)、6 克二异氰酸己二醇酯三聚物、352.5 克醋酸甲氧基丙酯和 0.05 克 DBTL 在醋酸丁酯中的 10% 溶液制备含氟组合物。

用螺旋刮刀将此含氟组合物涂在试验 4 的油漆上, 厚度为 $30\mu\text{m}$, 然后在室温下干燥 48 小时, 得到干厚度为 4 ± 1 微米的膜。

临界表面张力为 21 毫牛/米。

耐污性及作用持久性列在附表中。

试验 7

如试验 6 所述制备试样, 所不同的是在 80°C 下烘烤 30 分钟以干燥含氟组合物的溶液, 得到干厚度为 4 ± 1 微米的膜。

临界表面张力为 20.7 毫牛/米。耐污性和作用持久性示于附表中。

实例 3

在装备有效搅拌的 3.3 升高压釜中, 在真空脱气之后加入 2 升叔丁醇、30 克 3-烯丙氧基-1,2-丙二醇和 30 克分子式为

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 的含氟单体。

将釜内温度升至 70°C , 在此温度下加入 215 克 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ 和 84 克 C_2F_4 , 然后加入 5 克过叔戊酸叔丁酯。压力为 $2\times 10^6\text{Pa}$ 。压力下降表明进行了共聚反应, 通过加入摩尔比为 65/35 的 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2/\text{C}_2\text{F}_4$ 的混合物补偿此压降。

每次加入 46 克如此定义的单体混合物之后, 就加入了 5.5 克 3-烯丙氧基-1,2-丙二醇和 5.5 克分子式为

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 的化合物。

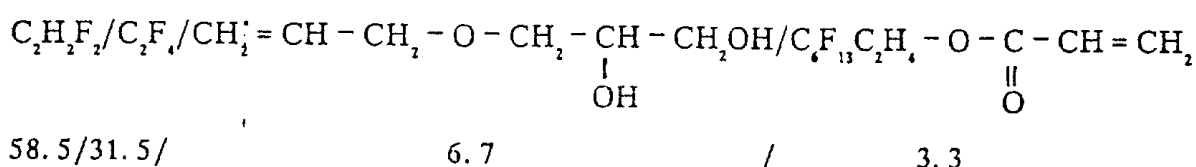
在聚合 3 小时后加入 8 克过叔戊酸叔丁酯, 以加速共聚动力学。在 5 个小时之后总共加入了 44 克 3-烯丙氧基-1,2-丙二醇、414

克分子式为 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{F}_4 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 的单体和 414 克摩尔比为 65/35 的 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2/\text{C}_2\text{F}_4$ 混合物。

将高压釜冷却, 脱除残留单体, 减压蒸馏釜内容物。回收 485 克聚合物, 将其溶于醋酸丁酯中。在用水洗涤后, 此聚合物溶液的干固含量为 68.9%。

在如前所述的吡啶/邻苯二甲酸酐介质中, 对此共聚物进行羟基官能团的化学滴定。该滴定得出羟基含量为 1.5 毫当量/克。

F^{19} 核磁共振分析表明此共聚物的摩尔组成如下:



在 25°C 下此共聚物于二甲基甲酰胺中浓度为 1 克/分升的溶液的比浓对数粘度为 0.18 分升/克。

试验 8

将 200 克前述共聚物溶液与 23.9 克二异氰酸异佛尔酮酯和 0.90 克 DBTL 在醋酸丁酯中的 10% 溶液混合。用 27 克醋酸甲氧基丙酯调节粘度。

用螺旋刮刀将得到的清漆涂布在厚度为 0.7 毫米的脱脂镀铬铝片上, 厚度为 100 微米。

在室温下将此试样干燥 48 小时, 得到干厚度为 27 微米的漆膜。在未受劣化的情况下, 所得的漆膜能耐受甲乙酮往返擦拭 100 次, 按照 NFT 30016 测试的 Persoz 硬度为 240 秒, 按照 ASTM D 523-85 测试的 60° 反射光度为 53%。临界表面张力为 31 毫牛/米。

耐污性在附表中给出。

试验 9

将 200 克前述共聚物溶液与 40 克醚化的三聚氰胺—甲醛树脂在异丁醇中的 90% 溶液和 0.25 克对甲苯磺酸混合。用 40 克二醋酸丙二醇酯调节粘度。用螺旋刮刀将得到的清漆涂在厚度为 0.8 毫米的脱脂镀锌铝片上, 厚度为 100 微米。

在 150°C 烘烤 30 分钟以干燥此试样, 得到干厚度为 22 微米的漆膜。在未受劣化的情况下, 所得的膜能耐受甲乙酮往返擦拭 100 次, 按照 ASTM D 523 - 85 测试的 60° 反射光度为 60%, 按照 NFT 30016 测试的 Persoz 硬度为 225 秒。临界表面张力为 31 毫牛/米。

耐污性在附表中给出。

试验 10

将 126 克钛白粉与 160 克前述共聚物溶液、28.8 克醋酸丁酯和 18 克醋酸甲氧基丙酯, 在转速为 1500 转/分的研磨机中分散 30 分钟, 制成研磨基料。

在 106.4 克这样的白色研磨基料中, 加入 20 克共聚溶液、21 克二异氰酸己二醇酯三聚物、0.7 克 DBTL 在醋酸丁酯中的 10% 溶液、26.3 克醋酸丁酯和 5.2 克醋酸甲氧基丙酯。

用螺旋刮刀将得到的油漆涂在厚度为 0.7 毫米的脱脂镀铬铝片上, 厚度为 100 微米。

在室温下将此试样干燥 48 小时, 得到干厚度为 26 微米的膜。在未受劣化的情况下, 所得的漆膜能耐受甲乙酮往返擦拭 100 次, 按照 NFT 30016 测试的 Persoz 硬度为 205 秒, 按照 ASTM D 523 - 85 测试的 60° 反射光度为 58%。

临界表面张力为 32.5 毫牛/米。

耐污性及作用持久性的结果在附表中给出。

试验 11

制备与试验 10 中所述相同的油漆, 所不同的是在 80°C 烘烤 30 分钟进行干燥。

干厚度为 26 微米的漆膜在未受劣化的情况下能耐受甲乙酮往

返擦拭 100 次, 按照 ASTM D523 - 85 测试的 60° 反射光度为 69%, 按照 NFT 30016 测试的 Persoz 硬度为 215 秒。临界表面张力为 32.5 毫牛/米。耐污性及作用持久性列在附表中。

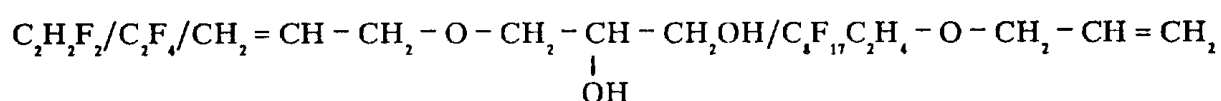
实例 4

在装备有效搅拌的 3.3l 高压釜中, 在真空脱气后加入 2 升叔丁醇、30 克 3-烯丙氧基-1, 2-丙二醇和分子式为 $C_8H_{17}C_2H_4-O-CH_2-CH=CH_2$ 的含氟单体。将高压釜内温度升至 70°C。在此温度下加入 215 克 $C_2H_2F_2$ 、84 克 C_2F_4 , 然后加入 5 克过叔戊酸叔丁酯。压力为 2×10^6 Pa。压力下降表示进行了共聚反应, 加入摩尔比为 65/35 的 $C_2H_2F_2/C_2F_4$ 的混合物来补偿此压力降。每次加入 46 克如此定义的单体混合物之后, 加入 5.5 克 3-烯丙氧基-1, 2-丙二醇和 5.5 克分子式为 $C_8F_{17}C_2H_4-O-CH_2-CH=CH_2$ 的化合物。在聚合 3 小时之后加入 8 克过叔戊酸叔丁酯以加速共聚反应动力学。在 5 小时 30 分钟后总共加入了 44 克 3-烯丙氧基-1, 2-丙二醇和 44 克分子式为 $C_8F_{17}C_2H_4-O-CH_2-CH=CH_2$ 的单体以及 414 克摩尔比为 65/35 的 $C_2H_2F_2/C_2F_4$ 混合物。

将高压釜冷却, 脱除残留单体, 减压蒸馏高压釜内容物。回收 456 克共聚物, 将其溶于醋酸丁酯中。在用水洗涤后, 聚合物溶液的干固含量为 52%。

如前所述, 在吡啶/邻苯二甲酸酐介质中对该共聚物进行羟基官能团的化学滴定。

滴定表明羟基含量为 1.70 毫当量/克。F¹⁹ 的核磁共振分析得出此共聚物的摩尔组成如下:



58 /31.2/ 8 / 2.8

此共聚物在 25°C 的二甲基甲酰胺中浓度为 1 克/分升的溶液的比浓对数粘度为 0.18 分升/克。

试验 12

将 100 克前述共聚物溶液与 17.4 克二异氰酸己二醇酯三聚物和 2.2 克 DBTL 在醋酸丁酯中的 10% 溶液混合。用 5.2 克醋酸甲氧基丙酯调节粘度。用螺旋刮刀将得到的清漆涂在厚度为 0.7 毫米的脱脂镀铬铝片上, 厚度为 100 微米。

在室温下将试样干燥 48 小时, 得到干厚度为 21 微米的漆膜。在没有劣化的情况下, 所得的漆膜能耐受甲乙酮往返擦拭 100 次。按照 NFT30-016 测试的 Persoz 硬度为 212 秒, 按照 ASTM D 523-85 测试的 60° 反射光度为 60%。临界表面张力为 31.5 毫牛/米。

耐污性的结果在附表中给出。

试验 13

将 97.2 克钛白粉与 194.4 克前述共聚物溶液和 20 克醋酸甲氧基丙酯在转速为 1500 转/分的研磨机中分散 30 分钟, 制成研磨基料。

在 233.7 克这种白色研磨基料中加入 4.2 克前述共聚物溶液、26.1 克二异氰酸己二醇酯三聚物、0.8 克 DBTL 在醋酸丁酯中的 10% 溶液和 12 克醋酸丁酯。

用螺旋刮刀将得到的油漆涂布在厚度为 0.7 毫米的脱脂镀铬铝片上, 厚度为 100 微米。

在 80°C 烘烤 30 分钟以干燥此试样。在未受劣化的情况下, 干膜厚度为 21 微米的漆膜能耐受甲乙酮往返擦拭 100 次, 按照 ASTM D 523-85 测试的 60° 反射光度为 55%, 按照 NFT30016 测试的 Persoz 硬度为 225 秒。临界表面张力为 32.5 毫牛/米。抗污性及作用持久性结果在附表中给出。

实例 5

在装备有效搅拌的 3.3 升高压釜中, 真空脱气后加入 2 升叔丁醇、22 克三羟甲基丙烷单烯丙基醚和 30 克分子式为 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的含氟单体。



将釜内温度升至 70°C。在此温度下加入 215 克 $C_2H_2F_2$ 、84 克 C_2F_4 ，然后加入 5 克过叔戊酸叔丁酯。压力为 2×10^6 Pa。压力下降表示进行了共聚反应，加入摩尔比为 65/35 的 $C_2H_2F_2/C_2F_4$ 的混合物来补偿此压降。

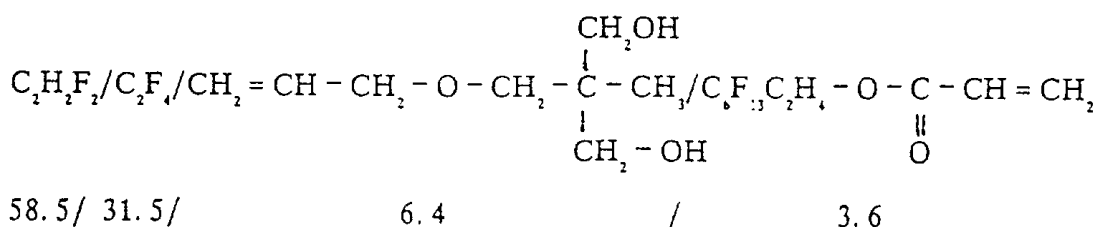
每次加入 46 克如此定义的单体混合物之后，就加入 8 克三羟甲基丙烷单烯丙基醚和 7.5 克分子式为 $C_6F_{13}C_2H_4-O-C(=O)-CH=CH_2$ 的化合物。

在聚合 3 小时之后加入 12 克过叔戊酸叔丁酯以加速共聚反应动力学。在 6 小时后总共加入了 40 克三羟甲基丙烷单烯丙基醚、37.5 克分子式为 $C_6F_{13}C_2H_4-O-C(=O)-CH=CH_2$ 的单体以及 368 克摩尔比为 65/35 的 $C_2H_2F_2/C_2F_4$ 混合物。

将高压釜冷却，脱除残留单体，减压蒸馏高压釜内容物。回收到 371 克共聚物，将其溶于醋酸丁酯中。用水洗涤之后，该聚合物溶液的干固含量为 60%。

如前所述在吡啶/邻苯二甲酸酐介质中对此共聚物进行羟基官能团的化学滴定。滴定给出羟基含量为 1.36 毫当量/克。

F^{19} 的核磁共振分析表明此共聚物的摩尔组成如下：



共聚物在 25°C 的二甲基甲酰胺中浓度为 1 克/分升的溶液的比浓对数粘度为 0.18 分升/克。

试验 14

将 120 克前述共聚物溶液与 20 克醚化的三聚氰胺—甲醛树脂

在异丁醇中的 90% 溶液、10 克二甲苯和 0.3 克对甲苯磺酸混合。用螺旋刮刀将得到的清漆涂在厚度为 0.7 毫米的脱脂镀铬铝片上，厚度为 100 微米。

在 145°C 下烘烤 30 分钟以干燥该试样，得到干厚度为 22 微米的膜。在未受劣化的情况下，此膜能耐受甲乙酮往返擦拭 100 次。按照 NFT30 - 016 测试的 Persoz 硬度为 225 秒，按照 ASTM D 523 - 85 测试的 60° 反射光度为 65%。临界表面张力为 31.5 毫牛/米。

耐污性结果在附表中给出。

试验 15

将 106.4 克钛白粉与 177.4 克前述共聚物溶液和 16 克醋酸甲氧基丙酯在转速为 1500 转/分的研磨机中分散 30 分钟制得研磨基料。

在 149.9 克这种白色研磨基料中加入 11.3 克前述共聚物溶液、16 克二异氰酸己二醇酯三聚物、2.0 克 DBTL 在醋酸丁酯中的 10% 溶液和 6 克醋酸丁酯。

用螺旋刮刀将得到的油漆涂在厚度为 0.7 毫米的脱脂镀铬铝片上，厚度为 100 微米。

在室温下将试样干燥 48 小时。在未受劣化的情况下，干厚度为 23 微米的漆膜能耐受甲乙酮往返擦拭 100 次，按照 ASTM D 523 - 85 测试的 60° 反射光度为 63%，按照 NFT 30016 测试的 Persoz 硬度为 220 秒。

临界表面张力为 32.5 毫牛/米。

耐污性和作用持久性的结果在附表中给出。

实例 6

在装备有效搅拌的 3.3 升高压釜中，在真空脱气后加入 2 升叔丁醇、50 克 3-烯丙氧基-1,2-丙二醇、40 克分子式为 $C_8F_{17}C_2H_4-O-CH_2-CH=CH_2$ 的含氟单体和 90 克丁基乙烯基醚。将釜内温度升至 70°C。在此温度下加入 280 克 C_2F_5Cl 、240 克 C_2F_4 和 10 克过

叔戊酸叔丁醇酯。压力为 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。压力下降表示进行了共聚反应, 加入摩尔比为 50/50 的 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}/\text{C}_2\text{F}_4$ 的混合物以补偿此压力降。

每次加入 27 克如此定义的单体混合物之后, 加入 4.5 克 3-烯丙氧基-1, 2-丙二醇、4 克 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 6.8 克丁基乙烯基醚。

在 5 小时后总共加入了 58.5 克 3-烯丙氧基-1, 2-丙二醇和 52 克 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 以及 360 克摩尔比为 50/50 的 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}/\text{C}_2\text{F}_4$ 混合物和 88 克丁基乙烯基醚。

将高压釜冷却, 脱除残留单体, 减压蒸馏高压釜内容物。

回收到 700 克共聚物, 将其溶于醋酸乙酯。在用水洗涤后, 该聚合物溶液的干固含量为 65%。

如前所述的羟基官能团的化学滴定给出羟基含量为 1.05 毫当量/克。

F^{19} 核磁共振分析表明该共聚物的摩尔组成如下:

$\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$	/	丁基乙烯基醚	/	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	/	烯丙氧基丙二醇
31/31	/	29/		3	/	6

此聚合物在 25°C 的二甲基甲酰胺中浓度为 1 克/分升的溶液的比浓对数粘度为 0.98 分升/克。

试验 16

将 100 克前述共聚物溶液与 8.0 克二异氰酸异佛尔酮酯和 2.3 克 DBTL 在醋酸丁酯中的 10% 溶液混合。用 15.2 克醋酸甲氧基丙酯调节粘度。

用螺旋刮刀将得到的清漆涂在厚度为 0.7 毫米的脱脂镀铬铝片上, 厚度为 100 微米。

在室温下将试样干燥 48 小时, 得到干厚度为 26 微米的膜。所提到的漆膜在未受劣化时能耐受甲乙酮往返擦拭 100 次, 按照 NFT30016 测试的 Persoz 硬度为 230 秒, 按照 ASTM D 523-85 测试的 60° 反射光度为 68%。临界表面张力为 31.5 毫牛/米。

耐污性及作用持久性的结果在附表中给出。

试验 17

将 110 克钛白粉与 160 克前述共聚物溶液和 30 克醋酸丁酯在转速为 1500 转/分的研磨机中分散 30 分钟, 制得研磨基料。

在 150 克这样的白研磨基料中加入 20 克前述共聚物溶液、13.4 克二异氰酸己二醇酯三聚物、0.5 克 DBTL 在醋酸丁酯中的 10% 溶液和 12 克醋酸丁酯。

用螺旋刮刀将得到的油漆涂在厚度为 0.7 毫米的脱脂镀铬铝片上, 厚度为 100 微米。

在室温下将此试样干燥 48 小时, 得到干厚度为 26 微米的膜。在未受劣化的情况下, 得到的漆膜能耐受甲乙酮往返擦拭 100 次, 按照 ASTM D 523-85 测试的 60° 反射光度为 60%, 按照 NFT 30016 测试的 Persoz 硬度为 240 秒。

临界表面张力为 32 毫牛/米。

耐污性及作用持久性的结果在附表中给出。

试验 18

制备与试验 12 中所述相同的油漆, 不同之处是将涂布的片在 80°C 下烘烤 30 分钟进行干燥。

干厚度为 26 微米的漆膜, 在未受劣化的情况下能耐受甲乙酮往返擦拭 100 次, 按照 NFT 30016 测试的 Persoz 硬度为 245 秒, 按照 ASTM D 523-85 测试的 60° 反射光度为 65%。

临界表面张力为 32.5 毫牛/米。

耐污性和作用持久性的结果在附表中给出。

实例 7

在装备有效搅拌的 3.3 升高压釜中, 在真空脱气之后加入 2 升叔丁醇、50 克三羟甲基丙烷单烯丙基醚、40 克分子式为 $C_6F_{13}C_2H_4$ $-O-C(=O)-CH=CH_2$ 的含氟单体和 75 克丁基乙烯基醚。

将釜内温度升至 70°C。在此温度下加入 280 克 C_2F_3Cl , 240 克 C_2F_4 和 10 克过叔戊酸叔丁酯。压力为 $1.5 \times 10^6 Pa$ 。

压力下降表示进行了共聚反应, 通过加入摩尔比为 50/50 的 C_2F_3Cl/C_2F_4 混合物来补偿此压降。

每次加入 27 克如此定义的单体混合物之后, 加入 6 克三羟甲基丙烷单烯丙基醚、5.4 克 $C_6F_{13}C_2H_4-O-C(=O)-CH=CH_2$ 和 5.6 克

丁基乙烯基醚。

在 5 小时之后总共加入了 78 克三羟甲基丙烷单烯丙基醚、70 克 $C_6F_{13}C_2H_4-O-C(=O)-CH=CH_2$ 、360 克摩尔比为 50/50 的 C_2F_3Cl/C_2F_4 混合物以及 74 克丁基乙烯基醚。

得到 770 克共聚物, 将其溶于醋酸乙酯中。用水洗涤后, 此聚合物溶液的干固含量为 65%。

如前所述的羟基官能团的化学滴定给出羟基含量为 1.5 毫当量/克。

F^{19} 核磁共振分析表明此共聚物的摩尔组成如下:

C_2F_4/C_2F_3Cl / 丁基乙烯基醚 / $C_6F_{13}C_2H_4-O-C(=O)-CH=CH_2$ /

32.2 / 32.5 / 21.3 / 3.7 /

三羟甲基丙烷单烯丙基醚

9.3

此共聚物在 25°C 的二甲基甲酰胺中浓度为 1 克/分升的溶液的比浓对数粘度为 0.98 分升/克。

试验 19

将 100 克前述共聚物溶液与 19.2 克二异氰酸己二醇酯三聚物和 2.3 克 DBTL 在醋酸丁酯中的 10% 溶液混合。用 10 克醋酸甲氧基丙酯调节粘度。

用螺旋刮刀将得到的清漆涂在厚度为 0.7 毫米的脱脂镀铬铝片上, 厚度为 100 微米。在 80°C 将此试样烘烤 30 分钟以进行干燥, 得到干厚度为 22 微米的膜。此膜在未受劣化情况下能耐受甲乙酮往返擦拭 100 次。按照 NFT 30016 测试的 Persoz 硬度为 207 秒, 按照 ASTM D 523-85 测试的 60° 反射光度为 62%。临界表面张力为 30 毫牛/米。耐污性在附表中给出。

试验 20

将 117.8 克钛白粉与 181.4 克前述共聚物溶液和 20 克醋酸甲氧基丙酯在转速为 1500 转/分的研磨机中分散 30 分钟制成研磨基料。

在 59.6 克这样的白色研磨基料中加入 9.4 克前述共聚物溶液、19.2 克二异氰酸己二醇酯三聚物、1.8 克 DBTL 在醋酸丁酯中的 10% 溶液和 5 克醋酸丁酯。

用螺旋刮刀将得到的油漆涂在厚度为 0.7 毫米的脱脂镀铬铝片上, 厚度为 100 微米。

在 80°C 下烘烤 30 分钟以干燥试样。干厚度为 22 微米的漆膜在未受劣化的情况下能耐受甲乙酮往返擦拭 100 次。按照 ASTM D 523-85 测试的 60° 反射光度为 59%, 按照 NFT 30016 测试的 Persoz 硬度为 217 秒。临界表面张力为 30.5 毫牛/米。

耐污性和作用持久性的结果在附表中给出。

空气干燥的油漆的耐污作用持久性

(分光比色计测定比色差, 用MAC ADAM单位表示)

试验号数	黑油毛毡污染			荧光玫瑰色油漆污染		
	第一次	第二次	第三次	第一次	第二次	第三次
对比试验 2	1,07	3,47	4,10	3,9	8,86	14,50
对比试验 4	1,32	5,45	10,33	1,46	1,39	3,88
对比试验 6	0,69	1,58	8,09	1,30	1,16	1,46
试验 10	0,54	0,98	3,14	1,35	1,85	1,72
试验 15	0,42	0,79	1,67	0,85	0,98	1,07
试验 17	0,59	1,05	3,23	1,25	1,57	1,81

烘干油漆的耐污作用持久性
(分光比色计测定比色差, 用MAC ADAM单位表示)

试验号数	黑油毛毡污染			荧光玫瑰色油漆污染		
	第一次	第二次	第三次	第一次	第二次	第三次
对比试验 3	0,40	1,63	2,06	0,31	0,84	8,17
对比试验 5	1,08	2,00	3,46	0,41	0,59	2,38
对比试验 7	0,45	1,20	1,87	0,23	0,17	1,54
试验 11	0,03	0,01	0,10	0,17	0,36	1,94
试验 13	0,14	0,15	0,19	0,12	0,41	1,65
试验 18	0,12	0,15	0,07	0,13	0,40	1,70
试验 20	0,08	0,11	0,12	0,13	0,27	0,78

空气干燥的油漆的耐污作用持久性
(分光比色计测定比色差, 用MAC ADAM单位表示)

试验号数	黑鞋油 1 周后	黑油毛毡 1 周后	荧光玫瑰色气溶胶漆 1 周后
对比试验 2	7,44	1,58	3,78
对比试验 4	10,96	1,77	4,31
对比试验 6	9,50	0,87	1,04
试验 10	4,02	0,75	0,75
试验 15	3,56	0,39	0,52
试验 17	4,67	0,63	0,81

烘干油漆的耐污作用持久性
(分光比色计测定比色差, 用MAC ADAM单位表示)

试验号数	黑鞋油 1 周后	黑油毛毡 1 周后	荧光玫瑰色气溶胶漆 1 周后
对比试验 3	6, 53	2, 44	3, 44
对比试验 5	5, 47	2, 88	0, 88
对比试验 7	5, 33	1, 51	0, 33
试验 11	4, 14	1, 45	0, 67
试验 13	2, 17	0, 48	0, 31
试验 18	4, 20	1, 35	0, 70
试验 20	4, 07	1, 46	0, 73

清漆耐污染性
(目视比色差)

试验号数	黑鞋油 1 周后	黑油毛毡 1 周后	荧光玫瑰色气溶胶漆 1 周后
对比试验 1	3	3	4
试验 8	2	1	2
试验 9	1	0	1
试验 12	2	0	1
试验 14	1	0	1
试验 16	2	1	1
试验 19	1	0	1