



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101528807 B

(45) 授权公告日 2012.08.08

(21) 申请号 200580022579.0 *C08F 2/44* (2006.01)

(22) 申请日 2005.06.30 (56) 对比文件

(30) 优先权数据 US 2002/0001710 A1, 2002.01.03, 说明书第
60/585,460 2004.07.01 US 0014-0023 段.

(85) PCT申请进入国家阶段日 US 2002/0122925 A1, 2002.09.05, 说明书第
2007.01.04 0041、0042、0049、0053、0061 段.

(86) PCT申请的申请数据 DE 10004132 A1, 2001.08.16, 说明书第4栏
2005.06.30 PCT/US2005/023091 2005.06.30 第4行至第5栏第35行.

(87) PCT申请的公布数据 审查员 田振
W02006/007507 EN 2006.01.19

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 阿德里安娜·派瓦
乔治·G·I·穆尔
苏珊·K·亚尔梅
谢里尔·L·埃尔斯本德

(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

(51) Int. Cl.
C08G 65/00 (2006.01)
C09D 171/02 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称
硬涂料组合物及其方法

(57) 摘要
本发明涉及通过提供硬涂料表层来保护地板表面和地板材料的方法,其中所述的硬涂料表层含有全氟聚醚。本发明还涉及某些硬涂料组合物。

1. 一种硬涂料组合物,该组合物含有全氟聚醚,所述全氟聚醚为单官能的全氟聚醚丙烯酸酯,该全氟聚醚丙烯酸酯具有至少一个氧化六氟亚丙基部分,其中该全氟聚醚丙烯酸酯是这样的化合物,该化合物包含由连接基团连接的全氟聚醚基团和丙烯酰基基团。

2. 权利要求 1 所述的硬涂料组合物,其中所述氧化六氟亚丙基部分包括 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$,其中“a”平均为 6.3。

3. 权利要求 1 或 2 所述的硬涂料组合物,其中所述全氟聚醚丙烯酸酯的含量为大于 0.007 重量%且小于 5 重量%。

4. 权利要求 1 所述的硬涂料组合物,其中所述全氟聚醚丙烯酸酯的含量为 0.01 重量%到 0.1 重量%。

5. 权利要求 1 所述的硬涂料组合物,其中该硬涂料组合物还含有无机氧化物颗粒。

6. 权利要求 5 所述的硬涂料组合物,其中所述的无机氧化物颗粒为功能化的无机氧化物颗粒。

7. 权利要求 1 所述的硬涂料组合物,其中该硬涂料组合物还含有可交联的(甲基)丙烯酸酯粘结剂。

8. 权利要求 7 所述的硬涂料组合物,其中所述的粘结剂包括聚氨酯-丙烯酸酯。

9. 一种地板表面的保护方法,该方法包括:

提供一种表层,该表层含有权利要求 1-8 中任意一项所述硬涂料组合物的反应产物。

10. 权利要求 9 所述的方法,其中通过将所述硬涂料组合物涂敷在地板材料上而提供所述的表层。

11. 权利要求 10 所述的方法,其中所述的地板材料选自乙烯基树脂或木材。

12. 权利要求 9-11 中任意一项所述的方法,其中所述表层的防污等级为至少 2 级、3 级、4 级、5 级或 6 级。

13. 一种地板表面,其具有表层,该表层含有权利要求 1-8 中任意一项所述硬涂料组合物的反应产物。

14. 一种地板材料,其具有表层,该表层含有权利要求 1-8 中任意一项所述硬涂料组合物的反应产物。

硬涂料组合物及其方法

背景技术

[0001] 美国专利 No. 6, 132, 861 (Kang 等人, ' 861) ;6, 238, 798 B1 (Kang 等人, ' 798) ; 6, 245, 833 B1 (Kang 等人, ' 833) ;6, 299, 799 (Craig 等人) 和公开的 PCT 申请 W0 99/57185 (Huang 等人) 描述了含有胶态无机氧化物颗粒的混合物、可固化的粘结剂前体和某些含氟化合物 (其含有至少两个可自由基固化的部分) 的陶瓷聚合物组合物。这些组合物被描述为可以以单层涂层来提供具有防污性和耐磨性的硬涂层。美国专利 No. 6, 660, 389 (Liu 等人) 描述了用于具有信息显示区域这样一种显示设备的信息显示防护用品, 该防护用品具有挠性的基本透明的薄片叠层, 所述薄片在其一面上具有粘合剂层, 在其另一面上具有硬涂层, 其中所述硬涂层含有被分散在粘结剂基质中的无机氧化物颗粒和低表面能的氟化合物, 将叠层切割, 使得所述薄片与信息显示区域相匹配。低表面能的氟化合物可为硬涂层的一部分, 或者可为位于硬涂层顶上的隔离层。所述防护用品具有非常优良的耐刻划性、耐脏性和抗眩光性。所述的叠层防护用品可以被装配在 (例如) 个人数字助理上或个人数字助理的盖或外壳上。

[0002] 虽然人们已经描述了用于各种表面的多种具有耐磨性、防污性和耐脏性的涂层, 但是本行业仍然会从新型组合物以及这种组合物的新用途中获得益处。

[0003] 发明概述

[0004] 本发明涉及通过提供硬涂料表层来保护地板表面和地板材料的方法, 其中所述的硬涂料表层含有全氟聚醚。本发明还涉及某些硬涂料组合物。

[0005] 含氟化合物表层包含至少一种含氟聚醚 (甲基) 丙烯酰基化合物和至少一种交联剂的反应产物。含氟聚醚 (甲基) 丙烯酰基化合物优选包含全氟化部分。在本文中, (全) 氟聚醚是指可任选地被全氟化的含氟聚醚。

[0006] 在本文中, “(全) 氟聚醚 (甲基) 丙烯酰基化合物”是指这样的化合物, 该化合物包含通常由连接基团连接起来的至少一个 (全) 氟聚醚基团和至少一个 (甲基) 丙烯酰基基团 (并且更优选为一个 (甲基) 丙烯酰基基团)。优选的是, (甲基) 丙烯酰基基团是可任选地被氢或氟取代的 (甲基) 丙烯酸酯基团; 在至少一些实施方案中, 优选为丙烯酸酯基团。在本文中, (甲基) 丙烯酰基基团包括 (例如) 可任选地被氢或氟取代的 (甲基) 丙烯酸酯类、(甲基) 丙烯酰胺类和 N-烷基 (甲基) 丙烯酰胺类的化合物。优选的是, (甲基) 丙烯酰基基团是可任选地被氢或氟取代的 (甲基) 丙烯酸酯基团。在至少一些实施方案中, 丙烯酸酯基团是优选的。

[0007] “交联用试剂”和“交联剂”在本文中意思可以互换, 并且是指具有至少两个 (甲基) 丙烯酰基基团的单体或低聚物。优选的是, 所述交联剂含有至少两个 (甲基) 丙烯酸酯基团, 因此该交联剂是多元 (甲基) 丙烯酸酯 (poly(meth)acrylate) 化合物。在至少一些实施方案中, 丙烯酸酯基团是优选的。

[0008] “硬涂料”是指可任选地含有无机物的可交联的组合物、或可任选地含有无机物的经过交联的组合物。

[0009] 在本文中, 除非另外说明, 否则“重量%”都是指占涂料组合物或其反应产物的固

体重量百分数。

[0010] 选择交联剂的种类和量以得到所需的表面涂层的耐久性。交联剂优选为非氟化的。

[0011] 可以采用多种方法表征表面能,例如,采用如根据实施例所述的试验方法测定的接触角和憎墨性来表征表面能。优选的是,本文所述的表层和制品与水的静态接触角为至少 70° 。更优选的是,其与水的静态接触角为至少 80° ,甚至更优选的是,其与水的静态接触角为至少 90° (例如,至少 95° 或至少 100°)。可供选用的其它性质或除上述之外的性质为,本文所述的表层和制品与十六烷的前进接触角为至少 50° ,更优选为至少 60° 。低表面能表明该表面具有防污性并且易于清洁。另外,低表面能还表明:以商品名为“Sanford Sharpie, FinePoint permanent marker, no 30001”出售的记号笔的油墨在该表面上优选成为珠状。进一步而言,本文所述的表层和制品表现出憎墨性,即,采用可购自位于美国佐治亚州 Roswell 市的 Kimberly Clark 公司的商品名为“SURPASS FACIAL TISSUE”的纸巾,可以容易地擦除油墨。

[0012] 发明详述

[0013] 本发明提供一种保护地板表面的方法,该方法包括向地板施加表层。该表层通常包含硬涂料组合物的反应产物,其中所述的硬涂料组合物含有全氟聚醚。

[0014] 本文所述的组合物通常不含亲水性成分(例如单体),因为含有这类成分往往会降低防污性并且易于污染某种介质(例如基材)。而且,亲水性成分与水基清洁剂接触后还容易劣化。

[0015] 可用于本发明的组合物中的交联剂包括(例如)多元(甲基)丙烯酸酯基单体,其中所述的多元(甲基)丙烯酸酯基单体选自:(a) 含有二(甲基)丙烯酸酯基的化合物,例如,二丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二丙烯酸 1,6-己二醇酯、单丙烯酸单甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、烷氧基化脂肪醇二丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、己内酯改性新戊二醇羟三甲基乙酸酯二丙烯酸酯 (caprolactone modified neopentylglycol hydroxypivalate diacrylate)、己内酯改性新戊二醇羟三甲基乙酸酯二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸二丙二醇酯、乙氧基化(10)双酚 A 二丙烯酸酯、乙氧基化(3)双酚 A 二丙烯酸酯、乙氧基化(30)双酚 A 二丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚 A 二丙烯酸酯、羟基新戊醛改性三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、二丙烯酸新戊二醇酯、聚乙二醇(200)二丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸四甘醇酯、二丙烯酸三环癸烷二甲醇酯、二缩三乙二醇二丙烯酸酯和二缩三丙二醇二丙烯酸酯;(b) 含有三(甲基)丙烯酸酯基的化合物,例如,三丙烯酸甘油酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸酯(例如,乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(9)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(20)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、季戊四醇三丙烯酸酯、丙氧基化三丙烯酸酯(例如,丙氧基化(3)甘油三丙烯酸酯、丙氧基化(5.5)甘油三丙烯酸酯、丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和乙氧基化三聚异氰酸三丙烯酸酯 (tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate triacrylate);(c) 含有较高官能度(甲基)丙烯酸酯基的化合物,例如,二(三羟甲基丙烷)

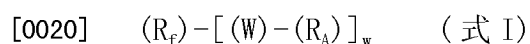
四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、乙氧基化(4)季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和己内酯改性二季戊四醇六丙烯酸酯；(d)低聚的(甲基)丙烯酰基的化合物,诸如例如,聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯；上述化合物的多元丙烯酰胺类似物；及其组合。这类化合物可以广泛地得自供应商,诸如例如,位于美国宾夕法尼亚州 Exton 市的 Sartomer 公司,位于美国佐治亚州 Smyrna 市的 UCBCHEMICALS 公司,以及位于美国威斯康星州 Milwaukee 市的 Aldrich Chemical 公司。其它可用的(甲基)丙烯酸酯类材料包括含有乙内酰胺部分的多元(甲基)丙烯酸酯(例如,如美国专利 4,262,072(Wendling 等人)中所述)。

[0016] 优选的交联剂含有至少三个(甲基)丙烯酸酯官能团。优选的市售可得的交联剂包括得自位于美国宾夕法尼亚州 Exton 市的 Sartomer 公司的交联剂,例如,商品名为“SR351”的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、商品名为“SR444”的季戊四醇三丙烯酸酯、商品名为“SR399LV”的二季戊四醇五丙烯酸酯、商品名为“SR454”的乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、以及商品名为“SR494”的乙氧基化(4)季戊四醇四丙烯酸酯。

[0017] 本文所述的涂料组合物可包括:一种或多种单官能(全)氟聚醚化合物的各种组合;多种多官能的(全)氟聚醚化合物的组合;以及一种或多种单官能(全)氟聚醚化合物与一种或多种多官能的(全)氟聚醚化合物组合而成的组合物。

[0018] 因为(全)氟聚醚(甲基)丙烯酰基化合物的量优选为小于组合物总量的 0.5%,所以交联剂的量占组合物总量的 99.5%或更高、并且更优选为 99.9%或更高。在经聚合可形成硬涂层的涂料组合物中,(全)氟聚醚(甲基)丙烯酰基化合物的总量通常小于该涂料组合物总量的 0.5 重量%(例如,小于约 0.1 重量%、0.2 重量%、0.3 重量%和 0.4 重量%)。优选的是,涂料组合物包含其含量大于约 0.007pph 的全氟聚醚,其中所述全氟聚醚含有至少一个氧化六氟亚丙基部分。更优选的是,使用包含约 0.01-0.10pph 的全氟聚醚的涂料组合物,其中所述全氟聚醚含有至少一个氧化六氟亚丙基部分。

[0019] 多种(全)氟聚醚(甲基)丙烯酰基化合物可用于本发明的涂料组合物中。全氟聚醚(甲基)丙烯酰基化合物可以由下式 I 表示:



[0021] 其中 R_f 为(全)氟聚醚基团; W 是连接基团; R_A 为(甲基)丙烯酰基或 $-\text{COCF}=\text{CH}_2$; w 为 1 或 2。

[0022] 全氟聚醚基团 R_f 可为直链、支链、环状或其组合,并且可以是饱和的或不饱和的。所述的全氟聚醚具有至少两个链接的氧杂原子。示例性的全氟聚醚包括但不限于具有选自以下全氟化重复单元的那些,所述的全氟化重复单元为: $-(\text{C}_p\text{F}_{2p})-$ 、 $-(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z}))-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z})\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})-$ 、 $-(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 、或其组合。在这些重复单元中, p 通常为 1 到 10 的整数。在一些实施方案中, p 为 1 到 8、1 到 6、1 到 4、或 1 到 3 的整数。基团 Z 为全氟烷基、全氟醚基、全氟聚醚基或全氟烷氧基,并且它们都可以为直链、支链或环状。基团 Z 通常具有至多 12 个碳原子、至多 10 个碳原子、至多 9 个碳原子、至多 4 个碳原子、至多 3 个碳原子、至多 2 个碳原子、或至多 1 个碳原子。在一些实施方案中,基团 Z 可具有至多 4 个氧原子、至多 3 个氧原子、至多 2 个氧原子、至多 1 个氧原子、或没有氧原子。在这些全氟聚醚结构中,不同的重复单元可以沿着主链随机分布。

[0023] R_f 可为一价或二价。在其中 R_f 为一价的一些化合物中,端基可以是 $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})-$ 、

$(C_pF_{2p+1}O)-$ 、 $(X' C_pF_{2p}O)-$ 、或 $(X' C_pF_{2p+1})-$ ，其中 X' 为氢、氯或溴， p 为 1 到 10 的整数。在一价 R_f 基团的一些实施方案中，端基为全氟化的基团，并且 p 为 1 到 10、1 到 8、1 到 6、1 到 4、或 1 到 3 的整数。示例性的一价 R_f 基团包括 $CF_3O(C_2F_4O)_nCF_2-$ 和 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-$ ，其中 n 的平均值为 0 到 50、1 到 50、3 到 30、3 到 15 或 3 到 10。

[0024] 二价 R_f 基团的合适结构包括但不限于：

[0025] $-CF_2O(CF_2O)_q(C_2F_4O)_nCF_2-$ 、 $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_n(CF_2)_3-$ 、 $-CF_2O(C_2F_4O)_nCF_2-$ 、和 $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_sOC_tF_{2t}O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-$ ，其中 q 的平均值为 0 到 50、1 到 50、3 到 30、3 到 15、或 3 到 10； n 的平均值为 0 到 50、3 到 30、3 到 15、或 3 到 10； s 的平均值为 0 到 50、1 到 50、3 到 30、3 到 15、或 3 到 10； $(n+s)$ 之和的平均值为 0 到 50 或 4 到 40； $(q+n)$ 之和大于 0；并且 t 为 2 到 6 的整数。

[0026] 在合成时，式 I 所表示的化合物通常含有多种 R_f 基团的混合物。平均结构是对该混合物的成分加以平均而得到的结构。这些平均结构中的 q 、 n 和 s 的值可以改变，只要该化合物的数均分子量为至少约 400 即可。式 I 所表示的化合物通常具有 400 到 5000、800 到 4000、或 1000 到 3000 的分子量（数均分子量）。

[0027] 全氟聚醚链段和（甲基）丙烯酸酯基或 $-COCF=CH_2$ 端基之间的连接基团 W 包括：选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基、或其组合的二价基团；以及选自羰基、羰基氧基、羰基亚胺基、亚磺酰胺基、或其组合的可任选的二价基团。 W 基团可以是未被取代的基团或被烷基、芳基、卤素、或其组合所取代的基团。 W 基团通常具有至多 30 个碳原子。在一些化合物中， W 基团具有至多 20 个碳原子、至多 10 个碳原子、至多 6 个碳原子、或至多 4 个碳原子。例如， W 可以是亚烷基、被芳基取代的亚烷基、或与亚芳基组合的亚烷基。

[0028] 可通过已知技术，例如，美国专利 No. 3, 553, 179 和 3, 544, 537 以及 2003 年 5 月 23 日提交的标题为“Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith”的美国专利申请 No. 57823US004 中描述的技术来合成全氟聚醚丙烯酸酯化合物（如式 I 所表示的化合物）。

[0029] 本文所述的涂料组合物可包含由下式 II 表示的单官能氟化化合物：

[0030] $(R_A)-W'-(CH_2R^{F1}-H)$ (式 II)

[0031] 其中 R_A 如前文所述（即，（甲基）丙烯酸酯或 $CH_2=CFCO$ 基团）； R^{F1} 是具有 2 到 7 个碳原子的氟代亚烷基； W' 为连接基团。式 II 中的 R_A 优选为丙烯酸酯基团。 R^{F1} 可为直链的或支链的全氟亚烷基部分。

[0032] 其它合适的全氟聚醚单体在 Larson 等人的美国专利 No. 4, 614, 667（第 4 栏第 24-55 行）中有所描述。

[0033] 可以通过已知技术合成式 II 所表示的单官能氟化化合物。式 II 所表示的单官能氟化化合物的实例为：丙烯酸 ω -氢-2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊酯 ($H-C_4F_8-CH_2O-C(O)-CH=CH_2$)，可购自位于美国南卡罗来纳州 West Columbia 市的 Oakwood Products 公司。由式 II 所表示的化学式为 $H(CF_2)_nCH_2OCOC(CH_3)CH_2$ （其中 $n = 2, 4$ 和 6）、以及 $CF_3CHFCH_2CH_2OCOC(CH_3)CH_2$ （甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）的单官能氟化化合物可购自位于美国新罕布什尔州 Windham 市的 Lancaster Chemical 公司。

[0034] 引入一种或多种式 II 所表示的单官能氟化化合物可以进一步改善至少某些全氟聚醚丙烯酸酯化合物与多元（甲基）丙烯酸酯交联剂的相容性。这一点对于其中使用单官

能的全氟聚醚丙烯酸酯化合物（如 $\text{HFPO-C(O)N(H)CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ ）的实施方案来说是特别有利的。

[0035] 在本发明的涂料组合物中，式 II 所表示的单官能氟化化合物的用量可随着所采用的（全）氟聚醚丙烯酸酯化合物的种类和量而改变。通常，所述用量为（全）氟聚醚丙烯酸酯化合物的量的大约一半到大约两倍。

[0036] 多种无机氧化物颗粒可用于硬涂料中。所述颗粒通常基本上为球形，且具有相对较均匀的粒径。所述颗粒可具有基本单分散性的粒径分布或多分散性的粒径分布，所述的多分散性的粒径分布是通过将两种或多种基本单分散分布的颗粒混合而得到的。无机氧化物颗粒通常为非聚集的（基本离散的），因为聚集会造成无机氧化物颗粒沉淀或硬涂料胶凝。无机氧化物颗粒的粒径通常为胶体级的，其平均粒径为约 0.001 微米 - 约 0.2 微米、小于约 0.05 微米、小于约 0.03 微米。这样的粒径范围有助于将无机氧化物颗粒分散到粘结剂树脂中，并使陶瓷聚合体具有所需的表面性质和光学透明性。可以通过使用透射电子显微镜来计量具有给定直径的无机氧化物颗粒的数量，由此测出无机氧化物颗粒的平均粒径。无机氧化物颗粒包括：胶体二氧化硅、胶体二氧化钛、胶体氧化铝、胶体氧化锆、胶体氧化钒、胶体氧化铬、胶体氧化铁、胶体氧化锑、胶体氧化锡及其混合物。无机氧化物颗粒可以（基本）由单一的氧化物（例如二氧化硅）组成；或者可以含有氧化物组合物（例如二氧化硅和氧化铝）；或者可以是这样一种颗粒：在一种氧化物的芯（或者除金属氧化物之外的材料的芯）上沉积有另一种氧化物。二氧化硅是常用的无机颗粒。通常以溶胶（其包含无机氧化物颗粒在液体介质中的胶体分散体）形式，来提供无机氧化物颗粒。可以采用多种技术制备溶胶，并将溶胶制成多种形式，这些形式包括水溶胶（其中，水起到液体介质的作用）、有机溶胶（其中，有机液体起到液体介质的作用）和混合型溶胶（其中，液体介质既含有水，也含有有机液体），例如，如美国专利 No. 5, 648, 407 (Goetz 等人)、5, 677, 050 (Bilkadi 等人) 和 6, 299, 799 (Craig 等人) 所述。可以用水溶胶（例如无定形二氧化硅的水溶胶）。溶胶通常含有占溶胶总重量的至少 2 重量%、至少 10 重量%、至少 15 重量%、至少 25 重量%、经常为至少 35 重量%的胶体无机氧化物颗粒。胶体无机氧化物颗粒的量通常为不大于 50 重量%（例如 45 重量%）。如 Bilkadi 等人所述，无机颗粒的表面可以被“丙烯酸酯功能化”。溶胶还可以与粘结剂的 pH 相匹配，并且可含有平衡离子或水溶性化合物（例如铝酸钠），所有这些均如 Kang 等人的专利文献' 798 所述。

[0037] 通过将无机氧化物颗粒的水溶胶与自由基固化型粘结剂前体（例如，一种或多种自由基固化型单体、低聚物或聚合物，所述单体、低聚物或聚合物经暴露于合适的固化能量源后，可以参与交联反应）进行混合，可以方便地制得硬涂料。所得的组合物在被涂敷前，通常将其干燥，以基本除去所有的水分。该干燥步骤有时被称为“脱水处理 (stripping)”。在被涂敷前，可以将有机溶剂加到所得的陶瓷聚合体组合物中，从而使其具有得到改善的粘度特性，并有助于将陶瓷聚合体组合物涂敷到基材上。涂敷后，可干燥陶瓷聚合体组合物，以除去任何添加的溶剂，然后，为了使自由基固化型粘结剂前体至少部分固化，可以将干燥的组合物暴露于合适的能量源，从而使该组合物至少部分硬化。

[0038] 本文所述的涂料组合物还可以含有各种其它的反应性或非反应性成分。例如，所述组合物可以含有带有烷基、全氟烷基和全氟亚烷基部分的可聚合的（甲基）丙烯酸酯化合物。这种化合物的例子包括：丙烯酸丁酯、丙烯酸 1H, 1H-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-七氟丁酯，可

购自 Sigma-Aldrich 公司；丙烯酸 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟癸酯, 可购自位于美国新罕布什尔州 Windham 市的 Lancaster Synthesis 公司；以及 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$, 该化合物通过专利文献 W001/30873A 中实施例 2A 和 2B 的方法制得。专利文献 US 4, 968, 116 和 US 5, 239, 026 提及了带有全氟烷基部分的许多其它 (甲基) 丙烯酰基化合物 (包括丙烯酸 (全氟环己基) 甲酯)。

[0039] 为了促进固化, 根据本发明的可聚合组合物还可以含有至少一种自由基热引发剂和 / 或光引发剂。通常, 如果存在这种引发剂和 / 或光引发剂, 则其含量为小于可聚合组合物总重量的约 10 重量%, 更通常为小于可聚合组合物总重量的约 5 重量%。自由基固化技术在本领域中是众所周知的, 其包括 (例如): 热固化方法以及诸如电子束或紫外线辐射之类的辐射固化方法。可以在例如美国专利 No. 4, 654, 233 (Grant 等人)、No. 4, 855, 184 (Klun 等人) 和 No. 6, 224, 949 (Wright 等人) 中, 找到关于自由基热聚合和光聚合技术的进一步的细节。

[0040] 可用的自由基热引发剂包括 (例如): 偶氮物、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂, 及其组合。

[0041] 可用的自由基光引发剂包括 (例如): 已知可用于丙烯酸酯类聚合物的紫外线固化中的那些。这类引发剂包括: 二苯甲酮及其衍生物; 二苯乙醇酮, α -甲基二苯乙醇酮, α -苄基二苯乙醇酮, α -烯丙基二苯乙醇酮和 α -苄基二苯乙醇酮; 安息香醚, 例如, 安息香双甲醚二甲缩酮 (可购自位于美国纽约州 Tarrytown 市的 Ciba Specialty Chemicals 公司, 商品名为“IRGACURE 651”)、安息香甲醚、安息香乙醚和安息香正丁醚; 苯乙酮及其衍生物, 例如, 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (可购自 Ciba Specialty Chemicals 公司, 商品名为“DAROCUR 1173”) 和 1-羟基环己基苯基酮 (也可购自 Ciba Specialty Chemicals 公司, 商品名为“IRGACURE 184”); 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮 (也可购自 Ciba Specialty Chemicals 公司, 商品名为“IRGACURE 907”); 2-苄基-2-(二甲氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮 (也可购自 Ciba Specialty Chemicals 公司, 商品名为“IRGACURE 369”); 芳香族酮类, 例如, 二苯甲酮及其衍生物, 蒽醌及其衍生物; 鎘盐, 例如, 重氮盐, 碘鎘盐, 铈盐; 钛络合物, 例如, 也可购自 Ciba Specialty Chemicals 公司的商品名为“CGI 784DC”的钛络合物; 卤代甲基硝基苯; 以及单酰基膦和双酰基膦, 例如, 商品名为“IRGACURE 1700”、“IRGACURE 1800”、“IRGACURE 1850”、“IRGACURE 819”、“IRGACURE 2005”、“IRGACURE 2010”、“IRGACURE 2020”以及“DAROCUR 4265”的化合物 (均可购自 Ciba Specialty Chemicals 公司)。可以使用两种或多种光引发剂的组合。进一步而言, 可以将一种或多种光引发剂 (例如, “IRGACURE 369”) 与感光剂 (例如, 2-异丙基噻吨酮, 可购自位于美国密西西比州 Pascagoula 市的 First Chemical 公司) 一起使用。

[0042] 本领域的技术人员可以理解: 本发明的涂料组合物可以含有其它可任选的辅料, 例如, 表面活性剂、抗静电剂 (例如导电聚合物)、流平剂、光敏剂、紫外线 (“UV”) 吸收剂、稳定剂、抗氧化剂、润滑剂、颜料、染料、增塑剂、悬浮剂等。

[0043] 实施例

[0044] 在实施例中, “HFPO-” 是指端基 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$, 其中 “a” 平均为约 6.3, 含有该端基的化合物的平均分子量为 1211g/摩尔, 并且该化合物可以根据美国专利 No. 3, 250, 808 (Moore 等人) 所报道的方法进行制备并采用分馏法进行提纯。

[0045] 制备可交联的硬涂料组合物

[0046] 制备基本如 Craig 等人的美国专利 No. 6, 299, 799 中的实施例 3 所述的可交联的硬涂料组合物, 并将其用在以下指定的实施例中。

[0047] 制备起始原料 HFPOC(O)-NH-CH₂CH₂-OH (即 HFPO-AE-OH)

[0048] 将 50.0 克 HFPO-C(O)OCH₃ (即, Mw = 1211g/摩尔) 放在 200ml 的圆底烧瓶中。用氮气吹扫该烧瓶, 并将该烧瓶放在水浴中, 使其温度保持为 50°C 或更低。向该烧瓶中加入 3.0 克 (0.045 摩尔) 2-氨基乙醇 (由位于美国威斯康星州 Milwaukee 市的 Sigma-Aldrich 公司出品)。将该反应混合物搅拌约 1 小时, 在此之后, 反应混合物的红外光谱表明: 1790cm⁻¹ 处的甲酯谱带彻底消失, 并且在 1710cm⁻¹ 处存在酰胺的羰基的强伸缩峰。将 200ml 甲基叔丁基醚 (MTBE) 加到该反应混合物中, 并用水/HCl (约 5%) 将有机相萃取两次, 以除去未反应的胺和甲醇。用 MgSO₄ 干燥 MTBE 层。在减压条件下除去 MTBE, 得到透明的粘性液体。¹H 核磁共振谱 (NMR) 和红外光谱 (IR) 证实形成了标题化合物。

[0049] 制备单官能全氟聚醚丙烯酸酯

[0050] HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OC(O)CH=CH₂ (HFPO-AE 丙烯酸酯)

[0051] 在三口圆底烧瓶 (该烧瓶装有机械搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和软管接头, 该软管接头与氮气气源相连) 中, 将 600g HFPO-AE-OH 与 600g 乙酸乙酯和 57.9g 三乙胺 (由位于美国威斯康星州 Milwaukee 市的 Sigma-Aldrich 公司出品) 进行混合。在氮气气氛下搅拌该混合物, 并将其加热至 40°C。在大约 30 分钟内, 将 51.75g 丙烯酰氯 (由位于美国威斯康星州 Milwaukee 市的 Sigma-Aldrich 公司出品) 从加料漏斗滴加到该烧瓶中。将该混合物在 40°C 搅拌过夜。然后, 使该混合物冷却至室温, 用 300ml 的 2N HCl 水溶液稀释该混合物, 并将其移至分液漏斗。除去含水层, 再用另一份 300ml 的 2N 盐酸萃取乙酸乙酯层。然后, 用 5 重量% 的碳酸氢钠水溶液萃取有机相一次, 将有机相分离, 用硫酸镁干燥, 并将其过滤。用旋转式蒸发器除去挥发性成分, 得到 596g 产物 (93% 的产率)。¹H NMR 和 IR 光谱证实形成了标题化合物。

[0052] 制备 FBSEAAA-C₄F₉SO₂N(CH₂CH₂O₂CCH=CH₂)₂

[0053] 向 77.4g (0.2 摩尔) C₄F₉SO₂N(C₂H₄OH)₂ (可以如 Olson 的美国专利 No. 3, 787, 351 中的实施例 8 所述, 制备这种含氟化合物二元醇, 不同之处在于: 用等摩尔量的 C₄F₉SO₂NH₂ 代替 C₈F₁₇SO₂NH₂)、55g iPr₂NEt 和 200ml CH₂Cl₂ 的混合物中滴加 38.5g 丙烯酰氯, 由此对该混合物进行处理, 随后使所得到的混合物温和地回流。当该混合物在 23°C 下经历 4 小时后, 用水、稀 NaOH 和水对其进行洗涤, 用 MgSO₄ 干燥, 并且进行脱水处理, 得到 87.4g 褐色的油。

[0054] 制备涂料溶液:

[0055] 用可聚合组合物涂敷基材, 该可聚合组合物所用的材料及其重量百分数如以下实施例中记录。将所有可聚合组分各自用甲乙酮稀释成 10 总固体重量%。使用浓度为 10 固体% 的光引发剂例如 Darocure 1173 (由位于美国纽约州 Tarrytown 市的 Ciba Specialty Products 公司出品) 的甲乙酮溶液, 使该可聚合组合物中含有 2 重量% 的光引发剂。在将该混合物稀释到最终的总固体重量百分数之前, 加入光引发剂。使用甲基异丁基酮, 将该混合物稀释到最终的总固体重量百分数。

[0056] 试验方法及结果

[0057] 油墨成珠性

[0058] 用商品名为“Sanford Sharpie, Fine Point permanent marker, no30001”的笔将墨水记号施加到表层上。当墨水记号被施加到表面时,观察确定该墨水记号是否成珠。

[0059] 防污性

[0060] 基本按照标准 ASTM D3206-82 “Soil Resistance of FloorPolishes”,并采用该标准所述的方法、材料和设备来进行防污性试验。将厨用风格的簇绒圈绒尼龙地毯安装到涂污用机器(soilingmachine)的辊子上。将2克CSMA标准污物(可得自位于美国宾夕法尼亚州 Philadelphia 市的 Rohm & Haas 公司)置于该地毯上。在旋转25圈后,除去过量的污物并使该机器运转500圈。在第500圈的时候,再加入1克所述的标准污物,并使该机器再运转25圈,刷掉过量的污物,并使该机器运转使得总圈数达到1000圈。对最终的污染程度进行视觉评级。评级标准为1-6级,其中6级是最优等级。对每个配方记录两个样品的平均等级。

[0061] 制备聚氨酯丙烯酸酯硬涂料实施例:

[0062] 实施例1-4:采用以下列出的用量制备涂料混合物并将其充分混合。将每种混合物分别涂敷到基材上。将带有涂层的基材风干5分钟,随后在70℃下经历5分钟,然后在氧含量小于50份/百万份(ppm)的紫外光室中进行固化。该紫外光室配有以全功率工作的600瓦H型灯,该灯得自位于美国马里兰州 Gaithersburg 市的 Fusion UV Systems 公司。对这些带有涂层的基材进行一道固化。

[0063]

组分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
Ebecryl 8301(1)	0.0	0.0	3.06	3.06
Ebecryl 8402(2)	8.46	8.46	3.06	3.06
Irgacure 184	0.38	0.38	0.38	0.38
乙酸乙酯	8.84	8.84	6.5	6.5
HFPO AE 丙烯酸酯	0.0	0.0102	0.0	0.0066
防污性	< 1	1	3.5	6
油墨成珠性	未成珠	成珠	未成珠	成珠

[0064] (1) 六官能的聚氨酯丙烯酸酯,可得自位于美国乔治亚州 Smyrna 市的 Radcure UCB Chemicals 公司

[0065] (2) 二官能的聚氨酯丙烯酸酯,可得自位于美国乔治亚州 Smyrna 市的 Radcure UCB Chemicals 公司

[0066] 可交联的硬涂料的实施例 5-7

[0067] 将 $\text{HFPOAcr} = \text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH} = \text{CH}_2$ 和 $\text{FBSEEA} = \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH} = \text{CH}_2)_2$ 加入到下表所示的可交联的硬涂料组合物中。进行防污性试验,结果如下表所示。

[0068]

样品	HFPOAcr (pph)	FBSEEA (pph)	防污性
5	0.013	0	6
6	0.014	0.254	6
7	0.027	0.508	6

[0069] 在可交联的硬涂料组合物中,用 0.014pph 的 HFPO 甲基丙烯酸酯得到了同样的结果,而用 0.007pph 的 HFPO 甲基丙烯酸酯所得到的防污等级为 3 级。