



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102918126 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 23

(21) 申请号 201180026220. 6

(22) 申请日 2011. 05. 26

(30) 优先权数据

12/789059 2010. 05. 27 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 11. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/038034 2011. 05. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/150147 EN 2011. 12. 01

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 G·O·布朗 X·蒙

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

C09D 133/16(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1343235 A, 2002. 04. 03,

JP 2004114620 A, 2004. 04. 15,

CN 1343235 A, 2002. 04. 03,

审查员 李文倩

权利要求书2页 说明书12页

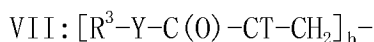
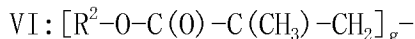
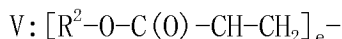
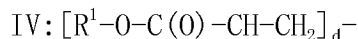
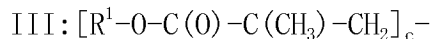
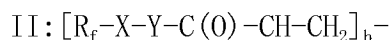
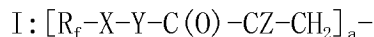
(54) 发明名称

溶剂型含氟聚合物添加剂以及它们在涂料组合物中的用途

(57) 摘要

本发明涉及包含溶剂型含氟聚合物的组合物及其作为涂料添加剂的用途, 以及包含所述含氟聚合物的涂料组合物。包含所述溶剂型含氟聚合物的涂料组合物提供期望的特性, 包括均匀铺展性以及对涂覆的基材的可清洁性和增大的接触角。还提供了使用所述涂料组合物处理基材的方法。

1. 包含含氟聚合物组合物和涂层基料的涂料组合物, 其中所述含氟聚合物组合物包含含氟聚合物和有机溶剂, 并且进一步其中所述含氟聚合物还以任何聚合物单元的序列包含以下重复单元:



其中

R_f 为任选被至少一个氧原子插入的具有 2-6 个碳原子的直链或支化全氟烷基、或它们的两种或更多种的混合;

X 为任选包含三唑、氧、氮、或硫、或它们的组合的具有 1 至 20 个碳原子的有机二价连接基团;

Y 为 O、S 或 N(R), 其中 R 为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基;

Z 为具有 1 至 4 个碳原子的直链或支化烷基、或卤素;

R^1 为具有 12 至 22 个碳原子的直链或支化烷基;

R^2 为具有 1 至 6 个碳原子链长的烷基, 所述碳链可为支化的;

a 为正整数;

b 为零或正整数;

c 为正整数;

d 为零或正整数;

e 为零或正整数;

g 为正整数;

h 为零或正整数;

T 为 H、具有 1 至 10 个碳原子的直链、支化或环状烷基、或卤素;

R^3 为 H、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ 、 $\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{-CH(O)CH}_2$ 、 $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_i\text{R}^4$ 、 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_i\text{R}^4$ 、 $[\text{C}_m\text{H}_{2m}]\text{N}(\text{R}^4)_2$;

n 为 8 至 40;

m 为 1 至 40;

每个 R^4 独立地为 CH_2OH 或 $\text{C}_j\text{H}_{2j+1}$;

i 为 1 至 200; 并且

j 为 0 至 40;

前提条件是

1) 重复单元 I, $[\text{R}_f\text{-X-Y-C(O)-CZ-CH}_2]_a\text{-}$ 以所述聚合物的最低 25 重量% 存在;

2) 重复单元 I 和 II ($[\text{R}_f\text{-X-Y-C(O)-CZ-CH}_2]_a$ 和 $[\text{R}_f\text{-X-Y-C(O)-CH-CH}_2]_b$) 以所述聚合物的 30 重量% 的最低组合总量存在; 并且

3) 所有重复单元 I-VII 加上任何任选单体的总量等于所述聚合物的 100 重量%。

2. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 其中 R_f 为 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-}$, 并且为直链或支化烷基, 或它们的

组合。

3. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其中所述含氟聚合物具有介于 3,000 和 100,000 之间的重均摩尔质量 (Mw),并且其中所述有机溶剂为甲基异丁基酮、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、二氧杂环己烷、六氟异丙醇、或它们的两种或更多种的混合物。

4. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其中 R^1 为硬脂基 (十八烷基), $CH_3(CH_2)_{17}$, 并且 R^2 为 2-乙基己基, $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2$ 。

5. 权利要求 1 的组合物,所述组合物还包含选自醇和酮的施用溶剂。

6. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其中所述涂层基料选自醇酸树脂涂料、I 型聚氨酯涂料和不饱和聚酯涂料。

7. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其中所述涂层基料为溶剂型漆,并且基于所述含氟聚合物的干重相对于湿漆的重量计,将所述含氟聚合物组合物以 0.001 重量%至 1 重量%的量加入所述漆中。

8. 用涂料组合物处理基材的方法,所述方法包括使所述基材与权利要求 1,5,6 或 7 的所述涂料组合物接触,并且干燥或固化在所述基材上的所述涂料组合物。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中干燥或固化步骤通过空气固化、聚合或能量固化实施。

10. 涂覆的基材,其中所述基材包含由权利要求 1,5,6 或 7 的所述涂料组合物制得的干燥的涂层。

溶剂型含氟聚合物添加剂以及它们在涂料组合物中的用途

发明领域

[0001] 本发明涉及包含含氟聚合物的组合物以及它作为涂料组合物如醇酸树脂漆或聚合物树脂的添加剂提供耐久表面效果的用途。

[0002] 发明背景

[0003] (甲基)丙烯酸氟代烷基酯共聚物已被用于水乳液中,如纺织品织物处理工艺的水乳液中,以提供涂层,所述涂层向所述织物赋予期望的特性,如高度的拒水性、拒醇性和拒油性。如美国专利 5,344,903 中所公开的,此类(甲基)丙烯酸氟代烷基酯共聚物的水乳液在施用后需要附加的热固化步骤,以赋予所述纤维期望的排斥特征。

[0004] 氟化聚合物组合物用于制备多种表面处理材料以向基材提供表面效果。许多此类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)中提出,对于含有大于 8 个碳的全氟烷基链而言,以 R_f 基团表示的全氟烷基的取向保持平行构型,而对于具有 6 个或更少碳原子的此类链而言,则发生重新取向。据称该重新取向降低表面特性,如接触角。因此,包含较短全氟烷基链的聚合物历来未成功地商业化。

[0005] 作为另外一种选择,溶剂型聚合物体系,尤其是用于醇酸树脂涂料和聚氨酯涂料组合物的溶剂型聚合物体系,不需要施用后的此类热固化步骤。然而,采用溶剂型聚合物体系制得的醇酸树脂和聚氨酯涂料具有干燥(空气固化)后不均匀和不平的趋势,具有较低的油接触角,以及不佳的可清洁性评级。已尝试通过加入多种表面活性剂和其它化合物克服缺乏平坦性/均匀性的问题,并且提高这些类型涂料的可清洁性以及拒油性和拒水性。

[0006] 本发明通过加入组合物解决了上述问题,所述组合物包含具有 6 个或更少碳的短全氟烷基的溶剂型(甲基)丙烯酸氟代烷基酯共聚物。它们用作涂料添加剂,并且出乎意料地赋予期望的表面效果,如:均匀铺展,增加水和油的接触角,增强对涂层膜和空气固化涂层表面的可清洁性。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明提供了可用作涂料添加剂的含氟聚合物组合物,所述组合物包含含氟聚合物和溶剂,其中所述含氟聚合物以任何序列包含以下重复单元:

[0009] I: $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a-$

[0010] II: $[R_f-X-Y-C(O)-CH-CH_2]_b-$

[0011] III: $[R^1-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_c-$

[0012] IV: $[R^1-O-C(O)-CH-CH_2]_d-$

[0013] V: $[R^2-O-C(O)-CH-CH_2]_e-$

[0014] VI: $[R^2-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_g-$

[0015] VII: $[R^3-Y-C(O)-CT-CH_2]_h-$

[0016] 其中

[0017] R_f 为任选被至少一个氧原子插入的具有 2-6 个碳原子的直链或支化全氟烷基、或它们的两种或更多种的混合;

[0018] X 为任选包含三唑、氧、氮、或硫、或它们的组合的具有约 1 至约 20 个碳原子的有机二价连接基团；

[0019] Y 为 O、S 或 N(R)，其中 R 为 H 或 C₁-C₂₀烷基；

[0020] Z 为具有约 1 至约 4 个碳原子的直链或支化烷基、或卤素 (halide)；

[0021] R¹为具有 12 至 22 个碳原子的直链或支化烷基；

[0022] R²为具有 1 至 6 个碳原子链长的烷基，所述碳链可为支化的；

[0023] a 为正整数；

[0024] b 为零或正整数；

[0025] c 为正整数；

[0026] d 为零或正整数；

[0027] e 为零或正整数；

[0028] g 为正整数；

[0029] h 为零或正整数；

[0030] T 为 H、具有约 1 至约 10 个碳原子的直链、支化或环状烷基、或卤素；

[0031] R³为 H、C_nH_{2n+1}、C_nH_{2n-1}、C_mH_{2m}-CH(O)CH₂、[CH₂CH₂O]_iR⁴、[CH₂CH(CH₃)O]_iR⁴、[C_mH_{2m}]N(R⁴)₂；

[0032] n 为 8 至约 40；

[0033] m 为 1 至约 40；

[0034] 每个 R⁴独立地为 H、CH₂OH 或 C_jH_{2j+1}；

[0035] i 为 1 至约 200；并且

[0036] j 为 0 至约 40；

[0037] 前提条件是

[0038] 1) 重复单元 I，[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH₂]_a- 以所述聚合物的最低约 25 重量%存在；

[0039] 2) 重复单元 I 和 II ([R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH₂]_a和 [R_f-X-Y-C(O)-CH-CH₂]_b) 以所述聚合物的约 30 重量%的最低组合总量存在；并且

[0040] 3) 所有重复单元 I-VII 加上任何任选单体的总量等于所述聚合物的 100 重量%。

[0041] 本发明还提供了包含含氟聚合物组合物的涂料组合物以及处理基材的方法，所述方法包括使所述基材与所述涂料组合物接触。

[0042] 发明详述

[0043] 所有商标以大写字母标明。在本文所有情况下，术语“(甲基)丙烯酸酯”用于表示丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯。

[0044] 本发明提供了包含含氟聚合物和溶剂的含氟聚合物组合物，其中所述含氟聚合物为(甲基)丙烯酸氟代烷基酯共聚物。含氟聚合物以任何序列包含如本文所述的重复单元 I-VII。所述含氟聚合物可为无规共聚物、统计共聚物、嵌段共聚物、多重嵌段共聚物、梯度共聚物、或交替共聚物。所述含氟聚合物以任何序列包含以下重复单元：

[0045] I : [R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH₂]_a-

[0046] II : [R_f-X-Y-C(O)-CH-CH₂]_b-

[0047] III : [R¹-O-C(O)-C(CH₃)-CH₂]_c-

[0048] IV : [R¹-O-C(O)-CH-CH₂]_d-

[0049] V: $[R^2-O-C(O)-CH-CH_2]_e-$

[0050] VI: $[R^2-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_g-$

[0051] VII: $[R^3-Y-C(O)-CT-CH_2]_h-$

[0052] 其中

[0053] R_f 为任选被至少一个氧原子插入的具有 2-6 个碳原子的直链或支化全氟烷基、或它们的两种或更多种的混合；

[0054] X 为任选包含三唑、氧、氮、或硫、或它们的组合的具有约 1 至约 20 个碳原子的有机二价连接基团；

[0055] Y 为 O、S 或 N(R)，其中 R 为 H 或 C_1-C_{20} 烷基；

[0056] Z 为具有约 1 至约 4 个碳原子的直链或支化烷基、或卤素；

[0057] R^1 为具有 12 至 22 个碳原子的直链或支化烷基；

[0058] R^2 为具有 1 至 6 个碳原子链长的烷基，所述碳链可为支化的；

[0059] a 为正整数；

[0060] b 为零或正整数；

[0061] c 为正整数；

[0062] d 为零或正整数；

[0063] e 为零或正整数；

[0064] g 为正整数；

[0065] h 为零或正整数；

[0066] T 为 H、具有约 1 至约 10 个碳原子的直链、支化或环状烷基、或卤素；

[0067] R^3 为 H、 C_nH_{2n+1} 、 C_nH_{2n-1} 、 $C_mH_{2m}-CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_iR^4$ 、 $[CH_2CH(CH_3)O]_iR^4$ 、 $[C_mH_{2m}]N(R^4)_2$ ；

[0068] n 为 8 至约 40；

[0069] m 为 1 至约 40；

[0070] 每个 R^4 独立地为 H、 CH_2OH 或 C_jH_{2j+1} ；

[0071] i 为 1 至约 200；并且

[0072] j 为 0 至约 40；

[0073] 前提条件是

[0074] 1) 重复单元 I， $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a-$ 以所述聚合物的最低约 25 重量% 存在；

[0075] 2) 重复单元 I 和 II ($[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a$ 和 $[R_f-X-Y-C(O)-CH-CH_2]_b$) 以所述聚合物的约 30 重量% 的最低组合总量存在；并且

[0076] 3) 所有重复单元 I-VII 加上任何任选单体的总量等于所述聚合物的 100 重量%。

[0077] 在单元 I 和 II 中， R_f 为任选被至少一个氧原子插入的具有 2-6 个碳原子的直链或支化全氟烷基、或它们的两种或更多种的混合。 R_f 优选为 $C_6F_{13}-$ ，并且为直链或支化烷基，或它们的组合。

[0078] 下标 a、c 和 g 各自独立地为正整数，优选 1 至约 10,000，更优选约 5 至约 2000。

下标 b、d、e 和 h 各自独立地为零或正整数，优选 0 至约 10,000，更优选约 0 至约 2000。

[0079] 单元 I 和 II 中适宜连接基团 X 的实例包括直链、支化或环状结构的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、次磺酰基、磺酰胺基、碳酰胺基、羰氧基、亚尿烷基、亚脲基、以及此类

连接基团的组合如磺酰胺亚烷基。

[0080] 单元 I、II 和 VII 中基团 Y 的实例为 O、S 或 N(R)，其中 R 为 H 或 C₁-C₂₀烷基。R 优选为 H 或 C₁-C₄烷基。

[0081] Z 为具有 1 至 4 个碳原子的直链或支化烷基，或 Z 为卤素。可用的卤素或氟化物、氯化物和碘化物。

[0082] 适用于本发明以提供单元 I 的氟化（甲基）丙烯酸酯单体具有通式 R_F-X-Y-C(O)-C(Z)=CH₂，其中 R_F、X、Y 和 Z 定义于本文中。类似地，适用于本发明以提供单元 II 的氟化（甲基）丙烯酸酯单体具有通式 R_F-X-Y-C(O)-CH=CH₂，其中 R_F、X 和 Y 定义于本文中。

[0083] R¹为具有 12 至 22 个碳原子的直链或支化烷基。R¹优选为硬脂基（十八烷基）CH₃(CH₂)₁₇。可用于提供单元 III 和 IV 的具体（甲基）丙烯酸烷基酯单体包括（甲基）丙烯酸硬脂基酯、（甲基）丙烯酸十三烷基酯、和（甲基）丙烯酸月桂酯，其中优选（甲基）丙烯酸硬脂基酯。

[0084] R²为具有 1 至 6 个碳原子链长的烷基，所述碳链可为支化的。R²优选为 2-乙基己基 CH₃(CH₂)₃CH(C₂H₅)CH₂。可用于提供单元 V 和 VI 的具体（甲基）丙烯酸烷基酯单体包括（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸环己酯、和（甲基）丙烯酸己酯，优选（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯。

[0085] 适用于本发明以提供单元 VII 的非氟化（甲基）丙烯酸酯单体包括一种或多种（甲基）丙烯酸烷基酯，其中每种（甲基）丙烯酸烷基酯中的烷基 R₃独立地为包含 8 至 40 个碳原子的直链或支化。可使用两种或更多种（甲基）丙烯酸烷基酯。（甲基）丙烯酸烷基酯中的烷基优选包含 8 至 20 个碳原子。（甲基）丙烯酸烷基酯可为直链或支化。适宜（甲基）丙烯酸烷基酯的实例包括但不限于其中烷基为辛基、2-乙基己基、癸基、异癸基、月桂基、鲸蜡基或硬脂基的（甲基）丙烯酸烷基酯。提供单元 VII 的优选（甲基）丙烯酸烷基酯为丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、和丙烯酸硬脂基酯。

[0086] 适用于本发明以提供单元 VII 的其它非氟化（甲基）丙烯酸酯单体包括以下一种或多种：N-羟甲基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸羟烷基酯、烷氧基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸氨基烷基酯盐酸盐、丙烯酰胺、和烷基丙烯酰胺。N-羟甲基单体包括但不限于 N-羟甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基甲基丙烯酰胺。适宜的（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-羟基乙酯和甲基丙烯酸 2-羟基乙酯。适宜的烷氧基（甲基）丙烯酸酯具有 2 至 4 个碳原子的烷基链长，并且包含每分子介于 1 至 12 之间的氧化烯单元，优选每分子介于 4 至 10 之间的氧化烯单元，并且最优选每分子介于 6 至 8 之间的氧化烯单元。

[0087] 适用于制备本文所述含氟聚合物的任选单体包括乙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、烷基乙烯基砜、苯乙烯、乙烯基苯甲酸、烷基乙烯基醚、马来酸酐、氯乙烯、和烯烃。

[0088] 本发明中的含氟聚合物通过氟化和非氟化（甲基）丙烯酸酯单体的聚合反应制得。聚合方法包括在自由基引发剂的存在下，在惰性气氛中，使如上文定义的氟化和非氟化（甲基）丙烯酸酯单体在有机溶剂中与任选的其它单体接触。例如，可在配备搅拌装置的适宜反应容器中混合单体。按需要提供加热源和冷却源。在典型的方法中，使氟化和非氟化单体与溶剂混合以提供反应混合，并且将反应混合加热至适宜的温度如 70℃。20-90℃范围

内的温度可能是适宜的,这取决于例如有机溶剂的选择和自由基引发剂的选择。自由基引发剂通常在反应混合达到适宜的温度后加入。

[0089] 适宜的自由基引发剂包括有机过氧化物和偶氮化合物。尤其可用的有机过氧化物实例为过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化物、乙酰基过氧化物、和月桂基过氧化物。尤其可用的偶氮化合物实例包括 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮二(异丁基脒)二盐酸盐、和偶氮二异丁腈。偶氮引发剂可以商品名“VAZO”从 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE) 商购获得。

[0090] 自由基引发剂一般在反应单体已溶解于溶剂中之后和 / 或在反应混合达到适宜温度之后的一段时间内加入。加入有效量的自由基引发剂。自由基引发剂的“有效量”是指足以引发单体之间反应的量,并且优选使反应持续足够的时间以使聚合物产物收率最大化。引发剂的有效量将随着所用的确切组合物和反应条件而变化。对于指定的组合物系列而言,本领域技术人员易于以实验方法确定引发剂的有效量。

[0091] 制备含氟聚合物的方法还可包括将聚合调节剂(还称为链转移剂)加入反应混合中。可将聚合调节剂掺入到含氟聚合物中。可为限制含氟聚合物分子量的目的,加入聚合调节剂。适宜聚合调节剂的实例包括乙酸、丙酮、正丁醇、氯仿、二硫化二正丁基、四氯化碳、四溴化碳、三乙胺、正丁基硫醇、十二烷基硫醇。优选地,当使用聚合调节剂时,聚合调节剂为十二烷基硫醇。

[0092] 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、二氧杂环己烷、六氟异丙醇、以及它们的两种或更多种的混合。优选环己烷或甲基异丁基酮。

[0093] 聚合制程的产物为有机溶剂中的含氟聚合物溶液,更具体地讲为氟化(甲基)丙烯酸酯共聚物,其以任何序列包含以下重复单元:

[0094] I : $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a-$

[0095] II : $[R_f-X-Y-C(O)-CH-CH_2]_b-$

[0096] III : $[R^1-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_c-$

[0097] IV : $[R^1-O-C(O)-CH-CH_2]_d-$

[0098] V : $[R^2-O-C(O)-CH-CH_2]_e-$

[0099] VI : $[R^2-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_g-$

[0100] VII : $[R^3-Y-C(O)-CT-CH_2]_h-$

[0101] 其中

[0102] R_f 为任选被至少一个氧原子插入的具有 2-6 个碳原子的直链或支化全氟烷基、或它们的两种或更多种的混合;

[0103] X 为任选包含三唑、氧、氮、或硫、或它们的组合的具有约 1 至约 20 个碳原子的有机二价连接基团;

[0104] Y 为 O、S 或 N(R), 其中 R 为 H 或 C_1-C_{20} 烷基;

[0105] Z 为具有约 1 至约 4 个碳原子的直链或支化烷基、或卤素;

[0106] R^1 为具有 12 至 22 个碳原子的直链或支化烷基;

[0107] R^2 为具有 1 至 6 个碳原子链长的烷基,所述碳链可为支化的;

[0108] a 为正整数;

- [0109] b 为零或正整数；
- [0110] c 为正整数；
- [0111] d 为零或正整数；
- [0112] e 为零或正整数；
- [0113] g 为正整数；
- [0114] h 为零或正整数；
- [0115] T 为 H、具有约 1 至约 10 个碳原子的直链、支化或环状烷基、或卤素；
- [0116] R^3 为 H、 C_nH_{2n+1} 、 C_nH_{2n-1} 、 $C_mH_{2m}-CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_iR^4$ 、 $[CH_2CH(CH_3)O]_iR^4$ 、 $[C_mH_{2m}]N(R^4)_2$ ；
- [0117] n 为 8 至约 40；
- [0118] m 为 1 至约 40；
- [0119] 每个 R^4 独立地为 H、 CH_2OH 或 C_jH_{2j+1} ；
- [0120] i 为 1 至约 200；并且
- [0121] j 为 0 至约 40；
- [0122] 前提条件是
- [0123] 1) 重复单元 I, $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a-$ 以所述聚合物的最低约 25 重量% 存在；
- [0124] 2) 重复单元 I 和 II ($[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a$ 和 $[R_f-X-Y-C(O)-CH-CH_2]_b$) 以所述聚合物的约 30 重量% 的最低组合总量存在；并且
- [0125] 3) 所有重复单元 I-VII 加上任何任选单体的总量等于所述聚合物的 100 重量%。
- [0126] 如上所述制得的含氟聚合物组合物可直接用于涂料组合物中，或可加入附加溶剂（“施用溶剂”）以达到期望的固体含量，通过例如过滤和蒸去溶剂回收。施用溶剂通常为选择醇和酮的溶剂。
- [0127] 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加入施用至基材的涂层基料中。因此，本发明提供了涂料组合物，所述组合物包含含氟聚合物、有机溶剂和涂层基料，所述组合物还任选包含一种或多种施用溶剂，其中所述含氟聚合物以任何序列包含以下重复单元：
- [0128] I： $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a-$
- [0129] II： $[R_f-X-Y-C(O)-CH-CH_2]_b-$
- [0130] III： $[R^1-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_c-$
- [0131] IV： $[R^1-O-C(O)-CH-CH_2]_d-$
- [0132] V： $[R^2-O-C(O)-CH-CH_2]_e-$
- [0133] VI： $[R^2-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_g-$
- [0134] VII： $[R^3-Y-C(O)-CT-CH_2]_h-$
- [0135] 其中
- [0136] R_f 为任选被至少一个氧原子插入的具有 2-6 个碳原子的直链或支化全氟烷基、或它们的两种或更多种的混合；
- [0137] X 为任选包含三唑、氧、氮、或硫、或它们的组合的具有约 1 至约 20 个碳原子的有机二价连接基团；
- [0138] Y 为 O、S 或 N(R)，其中 R 为 H 或 C_1-C_{20} 烷基；

- [0139] Z 为具有约 1 至约 4 个碳原子的直链或支化烷基、或卤素；
- [0140] R^1 为具有 12 至 22 个碳原子的直链或支化烷基；
- [0141] R^2 为具有 1 至 6 个碳原子链长的烷基，所述碳链可为支化的；
- [0142] a 为正整数；
- [0143] b 为零或正整数；
- [0144] c 为正整数；
- [0145] d 为零或正整数；
- [0146] e 为零或正整数；
- [0147] g 为正整数；
- [0148] h 为零或正整数；
- [0149] T 为 H、具有约 1 至约 10 个碳原子的直链、支化或环状烷基、或卤素；
- [0150] R^3 为 H、 C_nH_{2n+1} 、 C_nH_{2n-1} 、 $C_mH_{2m}-CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_iR^4$ 、 $[CH_2CH(CH_3)O]_iR^4$ 、 $[C_mH_{2m}]N(R^4)_2$ ；
- [0151] n 为 8 至约 40；
- [0152] m 为 1 至约 40；
- [0153] 每个 R^4 独立地为 H、 CH_2OH 或 C_jH_{2j+1} ；
- [0154] i 为 1 至约 200；并且
- [0155] j 为 0 至约 40；
- [0156] 前提条件是
- [0157] 1) 重复单元 I， $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a$ 以所述聚合物的最低约 25 重量% 存在；
- [0158] 2) 重复单元 I 和 II ($[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a$ 和 $[R_f-X-Y-C(O)-CH-CH_2]_b$) 以所述聚合物的约 30 重量% 的最低组合总量存在；并且
- [0159] 3) 所有重复单元 I-VII 加上任何任选单体的总量等于所述聚合物的 100 重量%。
- [0160] 如本文所用，术语“涂层基料”为组合物，通常为溶剂型漆，其被施用至基材以在基材表面上形成持久性膜。涂层基料可选自醇酸树脂涂料、I 型聚氨酯涂料 (urethane coating) 和不饱和聚酯涂料。这些涂层基料包括漆、着色剂、和类似涂料。
- [0161] 本发明的涂料组合物可用于向多种基材提供保护性和 / 或装饰性涂层。此类基材主要包括构造材料和硬质表面。所述基材优选选自木材、金属、墙板、砖石、混凝土、纤维板和纸材。其它材料也可用作基材。
- [0162] 本发明还提供了处理基材的方法，所述方法包括使基材与包含含氟聚合物组合物和涂层基料的涂料组合物接触，所述含氟聚合物组合物包含含氟聚合物和有机溶剂，并且其中所述含氟聚合物、有机溶剂和涂层基料如上文所述，并且其中所述方法包括使所述基材与所述涂料组合物接触，并且干燥或固化在所述基材上的涂料组合物。本发明的方法向所述基材赋予改善的拒油性、拒水性、可清洁性。可采用使涂料组合物接触基材的任何方法。此类方法是本领域技术人员熟知的，如刷、喷雾、辊、刮刀、擦拭、浸渍、泡沫、液体注射、浸没或浇铸。
- [0163] 如本文所用，术语“醇酸树脂涂料”是指基于醇酸树脂的液体涂料，通常为涂料、透明涂料或染色剂。所述醇酸树脂是复杂的支化的和交联的聚酯，其包含不饱和脂族酸残基。醇酸树脂涂料利用固化或干燥醇酸树脂作为基料或成膜组分。醇酸树脂包含衍生自干性油

的不饱和脂族酸残基。这些树脂在氧或空气的存在下自发地聚合以产生固体保护膜。所述聚合反应被称为“干燥”或“固化”，并且作为脂族酸组分中不饱和碳-碳键被大气氧自动氧化的结果而发生。当作为配制好的醇酸树脂涂料薄液层施用到表面上时，所形成的固化薄膜是相对坚固的，非熔融的，并且基本上不溶于许多有机溶剂中，所述有机溶剂用作未氧化的醇酸树脂或干性油的溶剂或稀释剂。

[0164] 如下文所用，术语“聚氨酯涂料”是指基于 I 型聚氨酯树脂的液体涂料，通常为漆、透明涂层或染色剂。聚氨酯涂层通常包含多异氰酸酯，通常为甲苯二异氰酸酯和干性油酸的多元醇酯的反应产物。通过 ASTM D-1 将聚氨酯涂层分成五个类别。I 型聚氨酯涂料包含预反应的可自氧化基料。这些还被称为聚氨酯改性醇酸树脂、聚氨酯改性的醇酸树脂、油改性的聚氨酯、聚氨酯油或聚氨酯醇酸树脂。I 型聚氨酯涂料是最大类别的聚氨酯涂料，并且包括漆、透明涂层或染色剂。I 型聚氨酯涂料的固化涂层通过基料中不饱和干性油残基的空气氧化和聚合反应而形成。

[0165] 如下文所用，术语“不饱和聚酯涂料”是指基于不饱和聚酯树脂的液体涂料，其可溶解于单体中，并且根据需要可包含引发剂和催化剂，通常作为涂料、透明涂料或凝胶涂料制剂。不饱和聚酯树脂包含作为不饱和预聚物的产物，所述产物得自二醇如 1,2-丙二醇或 1,3-丁二醇与酸或酸酐形式的不饱和酸如马来酸或酸酐形式的饱和酸如邻苯二甲酸的缩聚反应。所述不饱和预聚物是在链中包含不饱和度的线型聚合物。其溶解于合适的单体（例如苯乙烯）中以产生最终的树脂。所述薄膜通过自由基机理由线型聚合物和单体的共聚作用而产生。自由基通过加热或者更通常通过过氧化物如过氧化苯甲酰的加入而产生，所述过氧化物被分开包装并且在使用前添加。此类涂层组合物经常被称为“凝胶涂层”涂饰剂。为了在室温下固化，通过某些金属离子（通常是钴）催化将过氧化物分解成自由基。在应用前，将过氧化物和钴化合物的溶液分开添加至混合并且搅拌均匀。通过自由基机理固化的不饱和聚酯树脂还适合于使用例如紫外光辐射固化。这种形式的固化（其中不产生热）尤其适合于木材或木板的薄膜。也可使用其它辐射源，如电子束固化。

[0166] 本发明还提供涂覆的基材，其中所述基材包含由本发明的所述涂料组合物制得的干燥的涂层。如本文所用，术语“干燥涂层”是指在涂料组合物已干燥、成型或固化后获得的最终的装饰性的和 / 或保护性的薄膜。此类最终薄膜可通过例如空气固化、聚合或能量固化获得。

[0167] 当用作涂层基料的添加剂时，如本文所述的含氟聚合物组合物通过例如将所述含氟聚合物组合物与涂层基料混合，通过充分接触而被有效引入到涂层基料中。例如并且便宜地在环境温度下实施含氟聚合物与涂层基料的接触。可采用更复杂的接触或混合方法，如使用机械摇动器或供热。此类方法一般不需要，并且一般不显著改善最终的涂料组合物。

[0168] 当用作涂层基料（为溶剂型漆）的添加剂时，基于含氟聚合物相对于湿漆重量的干重计，本发明的含氟聚合物组合物一般以约 0.001 重量%至约 1 重量%加入。优选将约 0.01 重量%至约 0.5 重量%，并且更优选约 0.05 重量%至约 0.25 重量%的含氟聚合物加入漆中。

[0169] 在本发明的方法中，本发明的含氟聚合物组合物被用作涂料添加剂，并且被施用至基材以提供优异的表面效果，如包含含氟聚合物的涂料组合物期望的均匀铺展性、涂覆的基材的可清洁性、以及涂覆的基材的增大的接触角。均匀铺展特性降低了以非常薄的涂

层薄膜涂覆所处理基材表面所需的含氟聚合物的量。

[0170] 此外,相对于由提供可清洁性效应的较长全氟烷基链衍生的共聚物的摩尔质量,如本文所述的包含短全氟烷基链的含氟聚合物具有介于 3,000 和 100,000 之间的较低分子量,即重均摩尔质量 (M_w)。因此,当均用作涂料添加剂时,达到期望效果所需的本发明含氟聚合物重量百分比量小于由具有较长全氟烷基链的含氟聚合物提供类似效果所需的量。由于全氟烷基材料昂贵,降低氟含量可降低成本。因此,本发明实现了氟含量的降低,同时递送相同或更高的性能。本发明的组合物尤其适用作外部涂料和漆的添加剂。

实施例

[0171] 测试方法

[0172] 方法 1:接触角测量

[0173] 通过固着液滴法来测量接触角,所述方法由 A. W. Adamson 描述于“The Physical Chemistry of Surfaces”第五版 (Wiley&Sons, New York, NY,1990) 中。有关用于测量接触角的方法和步骤的附加信息由 R. H. Dettre 等人提供在“Wettability”(J. C. Berg 编辑, Marcel Dekker, New York, NY,1993) 中。

[0174] 在固着液滴法中,使用 Ramè-Hart 光具座(得自 Ramè-Hart Inc., 43Bloomfield Ave., Mountain Lakes, NJ) 将基底保持在水平位置。在规定的温度用得自相同制造商的伸缩式测角器测量接触角。将一滴测试液体置于表面上,并且在介于液滴和表面之间的接触点上精确测量切线。通过增大液滴尺寸测量前进角,并且通过减小液滴尺寸测定后退角。通常将该数据以前进和后退接触角表示。

[0175] 方法 2:Leneta 油染污测试

[0176] 本文所述测试方法为 ASTM 3450-00-Standard Test Method for Washability Properties of Interior Architectural Coatings(室内建筑涂料可洗涤性标准测试方法)的变型,由此明确将所述文献以引用方式并入。

[0177] 通过使用 BYK-Gardner 自动涂层机 (BYK-Gardner, Silver Spring, MD) 和 5 密耳 (0.127mm) Bird 涂布刀施用装置 (BYK-Gardner, Silver Spring, MD),将涂料组合物涂层使用在 Leneta Black MYLAR 卡片 (The Leneta Company, Mahwah, NJ) 上,制备涂层。将涂层速率设置足够缓慢,以防止在所得涂层中出现针孔或空隙。对每种漆和添加剂组合,制备若干涂层。使涂布的卡片干燥七天以测定可清洁性。

[0178] 使用 VASELINE NURSERY 石油凝胶 (Marietta Corporation, Cortland, NY) 和 Leneta 炭黑在矿物油中的分散体 (ST-1) (The Leneta Company, Mahwah, NJ),制备染污介质。在设置为 70°C 的烘箱中,将干净玻璃容器中的石油凝胶熔融 30 分钟。然后使石油凝胶与其重量的 5% 的 LENETA 炭黑混合。例如,将 95g 石油凝胶与 5g Leneta 炭黑混合,制备 100g 染污介质。使混合的染污介质在 4°C 的冰箱中冷却若干小时。

[0179] 使用 JOY 超浓缩柠檬盘碟洗涤剂 (JOY ULTRA CONCENTRATED COUNTRY LEMON dishwashing liquid) (The Procter&Gamble Company, Cincinnati, OH) 制备清洁介质。使盘碟洗涤剂与去离子水以 1g 盘碟洗涤剂 /99g 水的比率混合。

[0180] 以相同的方式染污每个涂层。通过从 MYLAR Leneta 卡片内部切割出 3" × 1" (7.6cm × 2.5cm) 的条,由所述卡片制备染污样板。将样板放置在待染污的已涂覆

涂层卡片上。使用刮刀将染污介质铺展在涂层卡片和样板上,使得涂层卡片均不可见。用刮刀移除多余的污渍。将染污的卡片静置并且干燥 60 分钟。

[0181] 在准备清洁时,使用 MYLAR 小片轻轻地将多余的干燥污渍从卡片污染部分(洗过部分和未洗部分)上刮掉。类似地,使用 v 型折叠清洁纸巾将未凝固的污渍从整个卡片(洗过部分和未洗部分)上除去。然后将卡片牢固连接与 BYK-Gardner 磨耗试验机(BYK-Gardner, Silver Spring, MD)上,或采用其它方法。将一块粗棉布(VWR International(San Diego, CA))附着到磨耗试验机上的清洁擦上。将粗棉布折叠并附着,使得接触表面为 8 层厚。将如上所述制得的 10mL 清洁溶液施用到粗棉布的接触表面上。使磨耗试验机在涂层卡片染污部分上运转 5 个循环(10 次擦拭),此后将所述部分称为染污并清洁的部分。在几秒内用去离子水将多余的清洁溶液洗去,然后使其干燥 2 小时,或直至视觉检查完全干燥。用此方式清洁每个染污涂层卡片的一个部分。

[0182] 可通过与卡片的未染污涂布部分以及卡片的染污未洗涤涂布部分对比,评价涂层卡片的染污洗涤涂布部分,来确定可清洁性。使用 HunterLab ULTRASCAN Pro 色度计(Hunter Associates Laboratory, Inc, Reston, VA),对涂层卡片的每个指定涂布部分进行三次不同测量:染污洗涤部分、未染污部分和染污未洗涤部分。将测量取平均,获得该部分的平均值,这可用于评价如下所述的卡片可清洁性等级。设置色度计,以读取 L^* 函数,并且孔不大于 3/4 英寸(1.9cm)。

[0183] 在 0-10 的范围内计算可清洁性评分,其中 0 是不可清洁的,而 10 是可完全清洁的。以与 0、10 以及彼此等距的线性料率,按数字顺序确定值 1-9。上文描述符合以下公式:
$$[(\text{染污洗涤涂层部分的平均 } L^* \text{ 值}) - (\text{染污未洗涤涂层部分的平均 } L^* \text{ 值})] / [(\text{未染污涂层部分的平均 } L^* \text{ 值}) - (\text{染污未洗涤涂层部分的平均 } L^* \text{ 值})] * 10 = \text{可清洁性等级}。$$

[0184] 实施例 1

[0185] 4-甲基-2-戊酮(“MIBK”, 90g)、2-甲基-2-丙烯酸 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛酯(18.36g)、 α -(2-甲基-1-氧代-2-丙烯基)- ω -羟基-聚(氧代-1,2-乙二基)(0.51g)、2-甲基-2-丙烯酸十八烷基酯(4.09g)、N-(羟甲基)-2-丙烯酰胺(1.4g)、2-甲基-2-丙烯酸 2-羟基乙酯(0.17g)、2-甲基-2-丙烯酸 2-乙基己酯(25.81g)和 1-十二硫醇(0.18g)加入配备冷凝器、顶置式搅拌器和氮气扫气的 250mL 4 颈圆底烧瓶中。用氮气将吹扫混合,同时加热至 70℃。在反应混合达到 70℃后,停止氮气扫气,并且引入氮气层。然后加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(VAZO 67)的 MIBK 溶液(0.145g VAZO 67 于 1.00g MIBK 中),接着在 1 小时后第二次加料(0.097g VAZO 67 于 1.00g MIBK 中),并且 3 小时后最后加料(0.097g Vazo 67 于 1.00g MIBK 中)。使溶液在 70℃下再搅拌 12 小时,获得含氟聚合物混合。冷却至室温后,使含氟聚合物混合过滤通过滤乳器,并且测定固体百分比(粗固体=35%)。用 MIBK 将最终产物稀释至 30%固体。

[0186] 实施例 2

[0187] 将实施例 1 产物(添加剂 A)以按湿漆重量计约 0.05%活性成分的量加入可商购获得的半光醇酸树脂漆中,并且基于方法 1,评定接触角表现。评定空白漆(未加料),作为对照物样本。所施加漆的固化时间为环境温度下 10 天。所得湿漆薄膜厚度为约 100-150 微米,而固化干燥薄膜厚度为约 50-60 微米。结果提供于表 1 中。

[0188] 表 1:半光醇酸树脂漆的水和油接触角数据

[0189]

添加剂	前进水接触角	前进油接触角
	3-6 次测试的平均值	3-6 次测试的平均值
空白 (对照物)	78.4	0.0
0.05% 添加剂 A	106.5	64.9

[0190] 实施例 3

[0191] 将实施例 1 产物 (添加剂 A) 以按湿漆重量计约 0.05% 活性成分的量加入可商购获得的轧光醇酸树脂漆中, 并且基于方法 1, 评定接触角表现。评定空白漆 (未加料), 作为对照物样本。所施加漆的固化时间为环境温度下 10 天。所得湿漆薄膜厚度为约 100-150 微米, 而固化干燥薄膜厚度为约 50-60 微米。结果示于表 2 中。

[0192] 表 2: 轧光醇酸树脂漆的水和油接触角数据

[0193]

添加剂	前进水接触角	前进油接触角
	3-6 次测试的平均值	3-6 次测试的平均值
空白 (对照物)	89.2	11.7
0.05% 添加剂 A	111.4	64.3

[0194] 实施例 4

[0195] 将实施例 1 产物 (添加剂 A) 以按湿漆重量计约 0.025% 活性成分的量加入可商购获得的高光醇酸树脂漆中, 并且根据方法 1, 评定接触角表现。评定空白漆 (未加料), 作为对照物样本。在另一个样本中, 除了添加剂 A 以外, 还将非氟化漆添加剂 (添加剂 B) 以约 0.6% 活性成分的量加入高光醇酸树脂漆中。所施加漆的固化时间为环境温度下 10 天。所得湿漆薄膜厚度为约 120-150 微米, 而固化干燥薄膜厚度为约 50-70 微米。结果示于表 3 中。

[0196] 表 3: 高光醇酸树脂漆的水和油接触角数据

[0197]

添加剂	前进水接触角	前进油接触角
空白 (对照物)	95	32
0.025% 添加剂 A	98	40
0.025% 添加剂 A+0.6% 添加剂 B	99	39

[0198] 还根据方法 2, 评定上述样本的 Leneta 油染污测试。结果示于表 4 中。

[0199] 表 4: 高光醇酸树脂漆的 Leneta 油染污测试

[0200]

添加剂	分级	目视
空白对照物	7.1	9.0
0.025%添加剂 A	8.1	10.0
0.025%添加剂 A+0.6%添加剂 B	8.9	10.0

[0201] 从表 1-3 中提供的接触角数据可以看出,涂覆有本发明含氟聚合物和涂料组合物的表面表现出非常低的耗用率(0.025%至 0.05%)下高光、轧光和半光醇酸树脂漆的显著改善的油接触角。

[0202] 此外,如表 4 中提供的 Leneta 可清洁性数据示出,涂覆有本发明含氟聚合物和涂料组合物的表面对模拟有机污垢和脏污指纹的油性污渍具有改善的可清洁性。