



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101103083 B

(45) 授权公告日 2012.03.28

(21) 申请号 200580045540.0

*C09D 133/16* (2006.01)

(22) 申请日 2005.12.29

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/640,471 2004.12.30 US

EP 0247489 A2, 1987.12.02, 说明书第 2 页  
15 行 - 第 3 页第 15 行, 第 9 页 8-14 行.

EP 0336372 A2, 1989.10.11, 说明书第 3 页  
19-53 行, 第 4 页 5-17, 45, 50-53 行.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007.06.29

审查员 尹巍巍

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2005/047350 2005.12.29

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/074033 EN 2006.07.13

(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 张承忠 裘再明 景乃勇

谢里尔·L·S·埃尔斯本德

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 刘慧 杨青

(51) Int. Cl.

*C09D 133/04* (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

抗污性含氟化合物组合物

(57) 摘要

本发明的特征在于涂层组合物涂层组合物包含与含氟化合物结合的非聚氨酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物的涂层组合物。典型地,所述非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯为脂肪族或芳香族(甲基)丙烯酸酯化合物,并且所述含氟化合物典型地包括单官能的(全)氟聚醚(甲基)丙烯酸酯化合物。所述涂层组合物可对包括木材和乙烯树脂的多种基板提供保护性面漆层。

1. 涂层组合物,其包含:

至少一种非聚氨酯脂肪族(甲基)丙烯酸酯化合物,其是具有至少两个丙烯酰基或甲基丙烯酰基基团而没有任何聚氨酯基团的单体或低聚物;和

至少一种可聚合的含氟化合物,所述的可聚合的含氟化合物选自含有全氟聚醚的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,

其中该组合物包含小于 50 重量%的含有聚氨酯的(甲基)丙烯酸酯化合物。

2. 涂层组合物,其包含:

至少一种非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物,其是脂肪族(甲基)丙烯酸酯并且是具有至少两个丙烯酰基或甲基丙烯酰基基团的单体或低聚物;和

至少一种单封端全氟聚醚(甲基)丙烯酸酯,

其中该组合物包含小于 50 重量%的含有聚氨酯的(甲基)丙烯酸酯化合物。

3. 权利要求 1 或 2 的涂层组合物,其中该组合物包含小于 40 重量%的含有聚氨酯的(甲基)丙烯酸酯化合物。

4. 权利要求 1 或 2 的涂层组合物,其中该组合物包含小于 30 重量%的含有聚氨酯的(甲基)丙烯酸酯化合物。

5. 权利要求 1 或 2 的涂层组合物,其中该组合物包含小于 20 重量%的含有聚氨酯的(甲基)丙烯酸酯化合物。

6. 权利要求 1 或 2 的涂层组合物,其中该组合物包含小于 10 重量%的含有聚氨酯的(甲基)丙烯酸酯化合物。

7. 权利要求 1 或 2 的涂层组合物,其中该组合物不含有含有聚氨酯的(甲基)丙烯酸酯化合物。

8. 权利要求 1 或 2 的涂层组合物,其中该组合物为可光聚合的。

9. 权利要求 1 或 2 的涂层组合物,其中该组合物进一步包括引发剂。

10. 保护基板表面的方法,该方法包括在所述基板上提供表面层,其中所述的表面层包括含有至少一种非聚氨酯脂肪族(甲基)丙烯酸酯化合物和至少一种可聚合的含氟化合物的组合物的反应产物,其中所述至少一种非聚氨酯脂肪族(甲基)丙烯酸酯化合物是具有至少两个丙烯酰基或甲基丙烯酰基基团而没有任何聚氨酯基团的单体或低聚物以及所述至少一种可聚合的含氟化合物选自含有全氟聚醚的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,其中该组合物包含小于 50 重量%的含有聚氨酯的(甲基)丙烯酸酯化合物。

11. 保护基板表面的方法,该方法包括在所述基板上提供表面层,其中所述的表面层包括含有至少一种非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物和至少一种单封端全氟聚醚(甲基)丙烯酸酯的组合物反应产物,其中所述至少一种非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物是脂肪族(甲基)丙烯酸酯并且是具有至少两个丙烯酰基或甲基丙烯酰基基团的单体或低聚物,其中该组合物包含小于 50 重量%的含有聚氨酯的(甲基)丙烯酸酯化合物。

12. 权利要求 10 或 11 的方法,其中所述的表面层通过将所述组合物涂覆到所述基板上被提供。

13. 权利要求 10 或 11 的方法,其中所述的基板包括乙烯树脂或木材。

14. 包含基板和表面层的制品,其中所述的表面层包括含有至少一种非聚氨酯脂肪族(甲基)丙烯酸酯化合物和至少一种可聚合的含氟化合物的组合物的反应产物,其中所述

至少一种非聚氨酯脂肪族（甲基）丙烯酸酯化合物是具有至少两个丙烯酰基或甲基丙烯酰基基团而没有任何聚氨酯基团的单体或低聚物以及所述至少一种可聚合的含氟化合物选自含有全氟聚醚的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，其中该组合物包含小于 50 重量%的含有聚氨酯的（甲基）丙烯酸酯化合物。

15. 包含基板和表面层的制品，其中所述的表面层包括含有至少一种非聚氨酯（甲基）丙烯酸酯化合物和至少一种单封端全氟聚醚（甲基）丙烯酸酯的组合物反应产物，其中所述至少一种非聚氨酯（甲基）丙烯酸酯化合物是脂肪族（甲基）丙烯酸酯并且是具有至少两个丙烯酰基或甲基丙烯酰基基团的单体或低聚物，其中该组合物包含小于 50 重量%的含有聚氨酯的（甲基）丙烯酸酯化合物。

16. 权利要求 14 或 15 的制品，其中所述的表面层通过将所述组合物涂覆到所述基板上被提供。

17. 权利要求 14 或 15 的制品，其中所述的基板包括乙烯树脂或木材。

## 抗污性含氟化合物组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及涂层组合物。更明确地,本发明涉及包含非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物和含氟化合物的涂层组合物。

### 背景技术

[0002] 某些常用的材料,例如光学显示器、织物、金属(metlas)、石头、木材、皮革等,在平时使用过程中容易擦伤、磨损和弄脏。在一些情况下,可将保护膜或涂层施加到这些材料的表面上以提供保护和增强耐久性、性能、和外观。

[0003] 基于例如聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物的丙烯酸系树脂的聚合的UV可固化体系已经用于多种表面的保护性涂层组合物。在一些情况下,通过将特别的结构,例如氟化的基团,引入到所述聚合物网络中而改变或增强这些涂层的性能可能是理想的。可通过将所述丙烯酸系树脂与少量(<1%, w/w)的氟化单体,例如氟化的丙烯酸酯化合物进行共聚合而将氟化的基团并入到这些组合物中。

[0004] 尽管利用氟化聚合物已经开发出多种保护性涂层,但仍需要比现有体系具有更好性能和使用寿命的改进的涂层组合物。

### 发明内容

[0005] 为了改进所涂覆表面的外表和外观,对于保护性面漆层具有抗污性经常是理想的。用于提供抗污性的一个途径是将含氟化合物并入到所述面漆层组合物中。本发明的发明人发现,在某些情况下,周围环境的光可降解含有聚氨酯的面漆层,从而降低所述含氟化合物添加剂的抗污性。本发明的发明人还发现某些染色剂和染料对于存在于许多典型用于保护性表面涂层组合物的丙烯酸酯材料中的聚氨酯基团具有高度亲和性,从而妨碍了由所述含氟化合物提供的改进的抗污性。

[0006] 因此,本发明的特征在于涂层组合物包含与含氟化合物结合的非聚氨酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物的涂层组合物。典型地,所述非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物为脂肪族或芳香族(甲基)丙烯酸酯化合物。所述含氟化合物典型地包括单官能的(全)氟聚醚(甲基)丙烯酸酯化合物或 $C_8F_{17}C_2H_4O_2CCH=CH_2$ 调聚物。在其它实施方案中,所述含氟化合物可以是 $C_4F_9SO_2NMrC_2H_4OC(O)CRCH_2$ ,  $C_4F_9CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ , 或 $C_6F_{13}CH_2CH_2OC(O)CRCH_2$ , 其中R为H、甲基或其它低级烷基。

[0007] 在另一个实施方案中,所述含氟化合物可包含由如下结构表示的化合物: $C_pF_{2p+1}SO_2(R)C_2H_4O_2CCH=CH_2$ , 其中R为O, 至 $C_6$ 烷基。

[0008] 在另一个实施方案中,所述含氟化合物可包含由下式表示的化合物: $C_pF_{2p+1}C_2H_4O_2CCH=CH_2$ , 其中p为3至20, 并优选平均为6和8之间。

[0009] 在本发明的一个实施方案中,所述涂层组合物可包括聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物和非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物的组合。典型地,所述涂层组合物包含少于50重量%, 更典型地为小于30重量%, 最典型地为小于10重量%的含有聚氨酯的(甲基)丙烯

酸酯。在另一些实施方案中,所述涂层组合物基本上不含有聚氨酯的(甲基)丙烯酸酯。

[0010] 本发明的组合物典型地是可光聚合的并因此可另外包括光引发剂。可将所述组合物涂覆在基板上,并然后例如通过暴露于UV辐射而进行聚合。非聚氨酯(甲基)丙烯酰基化合物和一种或多种含氟化合物的单体的反应产物在所述基板上形成抗污性保护性面漆层,该面漆层即使在长期暴露于周围环境光的条件后仍保持其抗污性。

[0011] 本发明的涂层组合物可用于在例如木材和乙烯树脂的多种基板表面上提供保护性面漆层。

[0012] 本发明的其它特征和优点将可从其如下详细说明和从权利要求中明白。

[0013] 定义

[0014] 如本文中所述的,术语“非聚氨酯(甲基)丙烯酰基化合物”指具有至少一个,优选两个或更多个丙烯酰基或甲基丙烯酰基基团而没有任何聚氨酯基团的单体或低聚物。术语“(甲基)丙烯酰基”包括丙烯酰基和甲基丙烯酰基化合物两者。

[0015] “脂肪族(甲基)丙烯酰基化合物”指具有至少一个,优选两个或更多个通过无环或环状的脂肪族片段连接的丙烯酰基或甲基丙烯酰基,所述脂肪族片段具有一个或多个任选的独立选自O、N、和S的杂原子。

[0016] “芳香族(甲基)丙烯酰基”指具有至少一个,优选两个或更多个丙烯酰基或甲基丙烯酰基基团和至少一个或多个芳香族环的单体或低聚物。

[0017] “(全)氟聚醚(甲基)丙烯酰基化合物”指包含典型地通过连接基团连接的至少一个(全)氟聚醚基团和至少一个(甲基)丙烯酰基基团的化合物。典型地,所述(甲基)丙烯酰基基团为任选用氢或氟取代的(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。如本文中所述的,(甲基)丙烯酰基基团包括例如任选用氢或氟取代的,(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、和N-烷基(甲基)丙烯酰胺的那类的化合物。优选地,所述(甲基)丙烯酰基基团为任选用氢或氟取代的(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。

[0018] “单封端的(全)氟聚醚(甲基)丙烯酰基化合物”指可由下式I表示的化合物:

[0019]  $R' - O - X - Q - R''$  (式 I)

[0020] 其中,  $R'$  为 F、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、或  $C_3F_7$ ;  $X$  为(全)氟聚醚基团; $Q$  为  $-C(O)NH(CH_2)_a$  或  $-(CH_2)_bO(CH_2)_a$ , 其中  $a$  为 1-5, 和  $b$  为 1-5, 优选为 1; 和  $R''$  为  $-OC(O)CH=CH_2$ 、 $-C(O)NH(C_2H_4O)_b(CH_2)_a$ 、 $-OC(O)CMe=CH_2$ 、 $-OC(O)NHCH_2CH_2OC(O)CMe=CH_2$ 、 $-CH(OC(O)CH=CH_2)_2$ 、 $-CH(OC(O)CMe=CH_2)_2$ 、 $-N(CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2)_2$ 、 $-N(CH_2CH_2OC(O)CMe=CH_2)_2$ 、 $-N(-C(O)CH=CH_2)(-CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2)$ 、 $-NMeCH_2CH_2CO_2CH_2CEt(CH_2OC(O)CH=CH_2)_2$  或  $-O-$ 三聚氨酯  $(NHC(O)CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2)_2$ ,

[0021] 或可由下式 II 表示的化合物

[0022]  $(R_f) - X - [(W) - (R_A)]_y$  (式 II)

[0023] 其中  $R_f$  为选自(全)氟聚醚基团的单官能的端基; $X$  和  $W$  为任选的连接基团,其可以存在或可以不存在,并且每个  $W$  可以相同或不同,和  $R_A$  为(甲基)丙烯酰基基团或  $-C(O)CF=CH_2$ ; 和  $y$  为 1 或 2。

[0024] “硬涂层”或“面漆层”指任选包含无机物质的可交联的或交联的组合物。

[0025] 如本文中所述的,“重量%”指基于所述涂料组合物或其反应产物的重量百分比固

体,除非另外说明。

[0026] 本文中说明的由端点限定的数字范围包括在该范围内包含的所有数字(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)。

[0027] 如在本说明书和所附的权利要求中所用的,单数形式也包括所指对象的复数形式,除非上下文中明确另外说明。因此,例如称组合物中含有“化合物”,包含了两种或多种化合物的混合物。另外,术语“或”通常用于“和/或”的意思,除非上下文另外明确指明。

[0028] 除非另外说明,在本说明书和权利要求书中使用的表达成分、性质(如表面能、接触角)的测量,等的量的所有数字,应被理解为在所有情况下都被术语“约”修饰。因此,除非有相反说明,在本说明书和所附的权利要求中阐明的数字参数为可根据本领域技术人员利用本发明的教导进行研究的需要的性质而变化的近似值。至少地,并且不企图限制本发明权利要求的范围的等价物的教条的应用,每个数字参数应当至少被解释为根据通过应用常规的舍入法所报告的有效数字的数。尽管说明本发明的宽范围的数字范围和参数是近似值,但在特定实施例中说明的数字值为尽可能准确报道的。然而,任何数字值,固有地包含由在它们各自测量中发现的标准偏差必然导致的一定误差和不确定度。

[0029] 详细说明

[0030] 本发明的特征在于涂层组合物涂层组合物包含至少一种非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物和至少一种含氟化合物的可聚合涂层组合物。所述非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物可以是脂肪族或芳香族(甲基)丙烯酸酯化合物,并典型地不是含氟化合物。在一些实施方案中,所述组合物的含氟化合物组分为单封端的(全)氟聚醚(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0031] 可将本发明的涂层组合物施加到基板的表面上,例如乙烯树脂或木材的表面上,和然后聚合以提供抗污性面漆层。该保护层通常具有良好的光稳定性并可长时间暴露于荧光而不会不适当地劣化其抗污性。

[0032] (甲基)丙烯酸酯基单体和低聚物

[0033] 用于本发明的涂层组合物的非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物可以是具有至少两个丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基团而没有任何聚氨酯基团的所有单体或低聚物。适当的非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物的例子包括但不限于以商品名为“SR306”可得的三丙二醇二丙烯酸酯,以商品名为“SR454”可得的三羟甲基丙烷乙氧基化(ethoxyylated)(3)三丙烯酸酯,和以商品名为“SR492”可得的三羟甲基丙烷丙氧基化(3)三丙烯酸酯,以商品名为“SR349”可得的二酚A乙氧基化二丙烯酸酯,所有这些购自 Sartomer Company, Exton, PA。

[0034] 所述非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物可任选与一种或多种另外的聚(甲基)丙烯酸酯,包括聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物和/或其它非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物掺混。例如,所述非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯化合物可与含有聚氨酯的(甲基)丙烯酸酯化合物以重量比为9:1、5:1、4:1、3:1、或1:1(非聚氨酯:聚氨酯(甲基丙烯酸酯))进行组合。在掺混的制剂中,典型地,所述组合物包含小于约50重量%,更典型地为小于30重量%,和最典型地为小于10重量%的含有聚氨酯的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0035] 有用的另外的聚(甲基)丙烯酸酯包括,例如,含有二(甲基)丙烯酸酯基的化合物,例如1,3-丁二醇二丙烯酸酯,1,4-丁二醇二丙烯酸酯,1,6-己二醇二丙烯酸酯,1,6-己二醇单丙烯酸酯,单甲基丙烯酸酯,乙二醇二丙烯酸酯,烷氧基化的脂肪族二丙烯酸酯,烷

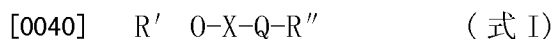
氧基化的环己烷二甲醇二丙烯酸酯,烷氧基化的己二醇二丙烯酸酯,烷氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯,己内酯改性的新戊二醇羟基新戊酸酯二丙烯酸酯,己内酯改性的新戊二醇羟基新戊酸酯二丙烯酸酯,环己烷二甲醇二丙烯酸酯,二甘醇二丙烯酸酯,二丙二醇二丙烯酸酯,乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯,乙氧基化(3)双酚A二丙烯酸酯,乙氧基化(30)双酚A二丙烯酸酯,乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯,羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯,新戊二醇二丙烯酸酯,聚乙二醇(200)二丙烯酸酯,聚乙二醇(400)二丙烯酸酯,聚乙二醇(600)二丙烯酸酯,丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯,四甘醇二丙烯酸酯,三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯,三甘醇二丙烯酸酯,三丙二醇二丙烯酸酯;含有三(甲基)丙烯酰基的化合物,例如甘油三丙烯酸酯,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)甘油基三丙烯酸酯,丙氧基化(5.5)甘油基三丙烯酸酯,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,三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯;含有较高官能度的(甲基)丙烯酰基的化合物,例如二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,己内酯修饰的二季戊四醇六丙烯酸酯,低聚的(甲基)丙烯酰基化合物,例如聚酯丙烯酸酯,环氧化物丙烯酸酯;上述化合物的聚丙烯酰胺类似物,及其组合。这样的化合物可购自很多供货商,例如, Sartomer Company, Exton, PA;UCB Chemicals Corporation, Smyrna, GA; 和 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI。另外的有用的(甲基)丙烯酸酯材料包括含有乙内酰脲部分的聚(甲基)丙烯酸酯,例如在 U. S. 4, 262, 072(Wendling 等人)中所述的。

#### [0036] 含氟化合物

[0037] 本发明的涂层组合物还包括含氟化合物组分,其可包括单独的(全)氟聚醚(甲基)丙烯酰基化合物,或一种或多种单官能的(全)氟聚醚(甲基)丙烯酰基化合物的多种组合,多官能的(全)氟聚醚(甲基)丙烯酰基化合物的组合,以及与一种或多种多官能的(全)氟聚醚(甲基)丙烯酰基化合物结合的一种或多种单官能的(全)氟聚醚(甲基)丙烯酰基化合物的组合。

[0038] 典型地,所述(全)氟聚醚(甲基)丙烯酰基组分包括涂层组合物小于0.5%的总涂层组合物,并且所述非氟化(甲基)丙烯酰基组分(例如,所述非聚氨酯(甲基)丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯掺混物)包含99.5%或更多的和更优选99.9%或更多的总组合物。在被聚合以形成所述面漆层的涂层组合物中的(全)氟聚醚(甲基)丙烯酰基化合物的总量典型地为小于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%)。

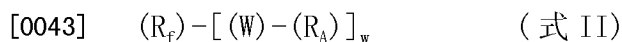
[0039] 多种(全)氟聚醚(甲基)丙烯酰基化合物可用于本发明的涂层组合物。在本发明的一些实践中,优选使用由下式 I 表示的单封端的(全)氟聚醚(甲基)丙烯酸酯化合物:



[0041] 其中, R' 为 F、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、或 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>; X 为(全)氟聚醚基团; Q 为 -C(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub> 或 -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>, 其中 a 为 1-5, 和 b 为 1; 和 R'' 为 -OC(O)CH = CH<sub>2</sub>、-OC(O)CMe

= CH<sub>2</sub>、-OC(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CMe = CH<sub>2</sub>、-CH(OC(O)CH = CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、-CH(OC(O)CMe = CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH = CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CMe = CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、-N(-C(O)CH = CH<sub>2</sub>)(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH = CH<sub>2</sub>)、-NMeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CEt(CH<sub>2</sub>OC(O)CH = CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 或 -O- 三聚氨酯 (NHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH = CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>。

[0042] 其它适当的可用于所述涂层组合物的全氟聚醚(甲基)丙烯酸酯基化合物包括由如下式 II 表示的那些:



[0044] 其中 R<sub>f</sub> 为(全)氟聚醚基团;W 为连接基团;和 R<sub>A</sub> 为(甲基)丙烯酸酯基基团或 -C(O)CF = CH<sub>2</sub>;和 w 为 1 或 2。

[0045] 所述全氟聚醚基团 R<sub>f</sub> 可以是直链的、支链的、环状的,或其组合,并且可以是饱和的或不饱和的。所述全氟聚醚具有至少两个连续的氧杂原子。典型地全氟聚醚包括但不限于具有选自 -(C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>)<sub>n</sub>-、-(C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>O)<sub>n</sub>-、-(CF(Z))<sub>n</sub>-、-(CF(Z)O)<sub>n</sub>-、-(CF(Z)C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>O)<sub>n</sub>-、-(C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>CF(Z)O)<sub>n</sub>-、-(CF<sub>2</sub>CF(Z)O)<sub>n</sub>- 或其组合的全氟化的重复单元的那些。在这些重复单元中, p 典型地为 1 至 10 的整数。在一些实施方案中, p 为 1 至 8、1 至 6、1 至 4、或 1 至 3 的整数。基团 Z 为全氟烷基基团、全氟醚基团、全氟聚醚、或全氟烷氧基基团,所有这些可以是直链的、支链的、或环状的。所述 Z 基团典型地具有不超过 12 个碳原子,不超过 10 个碳原子,或不超过 9 个碳原子,不超过 4 个碳原子,不超过 3 个碳原子,或不超过 1 个碳原子。在一些实施方案中,所述 Z 基团具有不超过 4 个,不超过 3 个,不超过 2 个,不超过 1 个氧原子或不含氧原子。在这些全氟聚醚结构中,不同的重复单元可沿着所述链随机分布。

[0046] 在一些实施方案中, R<sub>f</sub> 可以是单价或二价的。如果 R<sub>f</sub> 是单价的,所述端基可以是 (C<sub>p</sub>F<sub>2p+1</sub>)<sub>n</sub>-、(C<sub>p</sub>F<sub>2p+1</sub>O)<sub>n</sub>-、(X' C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>O)<sub>n</sub>-、或 (X' C<sub>p</sub>F<sub>2p+1</sub>)<sub>n</sub>-, 其中 X' 为氢、氯、或溴,并且 p 为 1 至 10 的整数。在单价 R<sub>f</sub> 基团的一些实施方案中,所述端基为全氟化的,并且 p 为 1 至 10、1 至 8、1 至 6、1 至 4、或 1 至 3 的整数。典型的单价 R<sub>f</sub> 基团包括 CF<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>-、和 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-, 其中 n 具有 0 至 50、1 至 50、3 至 30、3 至 15、或 3 至 10 的平均值。

[0047] 对于二价 R<sub>f</sub> 基团的适当的结构包括但不限于 -CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O)<sub>n</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、-CF<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>-、和 -CF(CF<sub>3</sub>)(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))<sub>s</sub>OC<sub>t</sub>F<sub>2t</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-, 其中 q 具有 0 至 50、1 至 50、3 至 30、3 至 15、或 3 至 10 的平均值; n 具有 0 至 50、3 至 30、3 至 15、或 3 至 10 的平均值; s 具有 0 至 50、1 至 50、3 至 30、3 至 15、或 3 至 10 的平均值; (n+s) 的和具有 0 至 50 或 4 至 40 的平均值; (q+n) 的和大于 0; 和 t 为 2 至 6 的整数。

[0048] 如合成那样,式 II 的化合物典型地包括 R<sub>f</sub> 基团的混合物。所述平均结构为整个混合物组分平均的结构。在这些平均结构中的 q、n 和 s 的值可以变化,只要该化合物具有至少约 400 的数均分子量。式 I 的化合物经常具有分子量(数均)为 400 至 5000, 800 至 4000, 或 1000 至 3000。

[0049] 在所述全氟聚醚片段和(甲基)丙烯酸酯基或 -COCF = CH<sub>2</sub> 端基之间的连接基团 W 包括选自亚烷基、亚芳基、亚杂烷基或其组合的二价基团和任选的选自羰基、羰基氧基、羰基氨基、亚磺酰氨基,或其组合的二价基团。W 可以是未取代的或用烷基、芳基、卤素或其组合取代的。所述 W 基团典型地具有不大于 30 个碳原子。在一些实施方案中,所述 W 基团具有不超过 20 个碳原子,不超过 10 个碳原子,不超过 6 个碳原子,或不超过 4 个碳原子。例



如, W 可以是亚烷基, 用芳基基团取代的亚烷基, 或与亚芳基结合的亚烷基。

[0050] 所述全氟聚醚丙烯酸酯化合物(例如式 II) 可通过例如描述于美国专利 3, 553, 179 和 3, 544, 537 中的已知技术进行合成。

[0051] 作为选择, 或者除了至少一种单官能的(全)氟聚醚丙烯酸酯化合物之外, 所述(全)氟聚醚丙烯酸酯化合物可以是多官能的, 其具有两个或多个(甲基)丙烯酰基基团, 例如(甲基)丙烯酸酯基团。

[0052] 一种优选的多官能的全氟聚醚丙烯酸酯化合物包括至少一种末端  $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$  基团, 其中 a 为平均为 4 至 15。在一些实施方案中, 所述多官能的全氟聚醚丙烯酸酯包括末端 HFPO- 基团。如本文中所述的“HFPO-”指结构  $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$ , 其中 a 平均为 6 至 7(例如 6.3)。典型的化合物包括例如

[0053]  $HFPO-C(O)N(H)C(CH_2OC(O)CH=CH_2)_2CH_2CH_3$ , 和

[0054]  $HFPO-C(O)N(H)C(CH_2OC(O)CH=CH_2)_2H$ 。

[0055] 包括至少一个末端 HFPO- 基团和至少两个(甲基)丙烯酰基基团的全氟聚醚丙烯酸酯可在两步过程中制备。第一步为聚(六氟氧化丙烯)酯, 例如  $HFPO-C(O)OCH_3$  或酰卤  $HFPO-C(O)F$ , 与包含至少 3 个醇或一级或二级氨基基团的材料进行反应, 以制备 HFPO- 酰胺多羟基化合物或多胺化合物, HFPO- 酯多羟基化合物或多胺化合物, 或 HFPO- 酰胺, 或具有混合胺和醇基团的 HFPO- 酯。第二步为所述醇和/或胺基团与(甲基)丙烯酰卤、(甲基)丙烯酸酐或(甲基)丙烯酸进行(甲基)丙烯酰化。其典型的合成在实施例 1 中阐述。

[0056] 在另一些实施方案中, 所述(全)氟聚醚丙烯酸酯可以是可通过反应性(全)氟聚醚与聚(甲基)丙烯酸酯进行 Michael- 型加成而制备的化合物, 例如  $HFPO-C(O)N(H)CH_2CH_2CH_2N(H)CH_3$  与三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的加成物。这样的(全)氟聚醚丙烯酸酯化合物在 2004 年 5 月 7 日提交的美国专利申请 10/841, 792“Polymerizable Compositions, Methods of Making the Same, and Composite Articles Therefrom”中被进一步描述。

[0057] 本文中所述的涂层组合物可包含可由下式 III 表示的单官能的氟化化合物:

[0058]  $(R_A)-W'-(CH_2R^{F1}-H)$  (式 III)

[0059] 其中  $R_A$  为以前所描述的(即, (甲基)丙烯酸酯或  $CH_2=CFCO$  基团);  $R^{F1}$  为包含 2 至 7 个碳原子的氟代亚烷基基团, 并且  $W'$  为连接基团。式 III 的  $R_A$  优选为丙烯酸酯基团。 $R^{F1}$  可以是直链的或支链的全氟化的亚烷基部分。

[0060] 其它适当的全氟化聚醚单体由 Larson 等人在美国专利 4, 614, 667 中的引用部分的第 4 栏, 24-55 行中描述。

[0061] 式 III 的单官能的氟化化合物可通过已知的技术合成。典型的式 III 的单官能的氟化化合物,  $\omega$ -氢 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5- 八氟戊基丙烯酸酯 ( $H-C_4F_8-CH_2O-C(O)-CH=CH_2$ ), 可商购于 Oakwood Products, West Columbia, S. C.。式 III 的单官能的氟化化合物具有式:  $H(CF_2)_nCH_2OCOC(=CH_2)$ , 其中  $n = 2, 4$  和  $6$ , 以及  $CF_3CHFCF_2CH_2OCOC(CH_3)CH_2$  (2, 2, 3, 4, 4, 4 六氟丁基甲基丙烯酸酯) 可商购于 Lancaster Chemical, Windham, NH.。

[0062] 对一种或多种式 III 的单官能的氟化化合物的包括, 可进一步改进至少某些具有聚(甲基)丙烯酸酯交联剂的全氟聚醚丙烯酸酯化合物的相容性。这个方面对于其中采用单官能的全氟聚醚丙烯酸酯化合物, 例如  $HFPO-C(O)N(H)CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$  的实施方案

是特别有利的。

[0063] 在本发明的涂层组合物中一种或多种式 III 的单官能的氟化化合物的用量可根据所用的(全)氟聚醚丙烯酸酯化合物的种类和量变化。典型地,所述量在从所述(全)氟聚醚丙烯酸酯的约一半的量至约所述(全)氟聚醚丙烯酸酯的两倍的量的范围内。

[0064] 用于所述涂层组合物的聚合的引发剂

[0065] 为了促进固化,本发明的可聚合组合物可进一步包括至少一种自由基热引发剂和/或光引发剂。典型地,如果存在这样的引发剂和/或光引发剂,其包含基于所述可聚合组合物总重量的小于约 10 重量%,更典型地小于约 5%的可聚合组合物。自由基固化技术在本领域中是公知的并包括例如热固化法以及辐射固化法,例如电子束或紫外辐射。关于自由基热和光聚合技术的更多细节可在例如美国专利 4,654,233 (Grant 等人)、4,855,184(Klun 等人)和 6,224,949(Wright 等人)中找到。

[0066] 有用的自由基热引发剂包括,例如,偶氮化合物、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂,及其组合。

[0067] 有用的自由基光引发剂包括,例如,已知用于丙烯酸酯聚合物的 UV 固化的那些。这样的引发剂包括二苯甲酮及其衍生物,苯偶姻,α-甲基苯偶姻,α-苄基苯偶姻,α-烯丙基苯偶姻,α-苄基苯偶姻;苯偶姻醚,例如苯偶酰二甲基缩酮(以商品名“IRGACURE651”商购于 Ciba Specialty Chemicals Corporation of Tarrytown, New York),苯偶姻甲基醚,苯偶姻乙基醚,苯偶姻正丁基醚,;苯乙酮及其衍生物,例如 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(以商品名“DAROCUR1173”商购于 Ciba Specialty Chemicals Corporation)和 1-羟基环己基苯基酮(以商品名“IRGACURE184”同样商购于 Ciba Specialty Chemicals Corporation);2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(以商品名“IRGACURE907”同样商购于 Ciba Specialty Chemicals Corporation);2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮(以商品名“IRGACURE369”商购于 Ciba Specialty Chemicals Corporation);芳香族酮,例如二苯甲酮及其衍生物和蒽醌及其衍生物;鎘盐,例如重氮盐,碘鎘盐,铈盐;钛配合物,例如以商品名“CGI 784 DC”同样商购于 Ciba Specialty Chemicals Corporation 的钛配合物;卤代甲基硝基苯和单-和双-酰基膦,例如以商品名“IRGACURE1700”、“IRGACURE1800”、“IRGACURE1850”、“IRGACURE819”、“IRGACURE2005”、“IRGACURE2010”、“IRGACURE2020”、和“DAROCUR4265”商购于 Ciba Specialty Chemicals Corporation 的那些。可以使用两种或更多种光引发剂的组合。另外,可与一种或多种光引发剂,例如“IRGACURE369”一起使用感光剂,例如商购于 First Chemical Corporation, Pascagoula, MS 的 2-异丙基噻吨酮。

[0068] 其它反应性和非反应性组分

[0069] 多种无机氧化物颗粒可用于所述涂层组合物中。所述颗粒在形状上典型地为球形并且在大小上为相对均一的。所述颗粒可具有基本上单分散的大小分布或具有通过将两种或更多种基本上单分散分布掺混而获得的多众数分布。所述无机氧化物颗粒典型地为非聚集的(基本上分离的),因为聚集可导致所述无机氧化物颗粒沉淀或所述硬涂层凝胶化。所述无机氧化物颗粒典型地为胶体大小,其具有平均颗粒直径为约 0.001 至约 0.2 微米,小于约 0.05 微米,和小于约 0.03 微米。这些大小范围促使所述无机氧化物颗粒分散到所述粘合剂树脂中并提供具有希望表面性质和光学澄清度的陶瓷聚合物(ceramers)。所述无机氧化

物颗粒的平均颗粒大小可利用透射电子显微镜测量以对给定直径的无机氧化物颗粒进行计数。无机氧化物颗粒包括胶体二氧化硅、胶体氧化钛、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、胶体氧化铋、胶体氧化锡,及其混合物。所述无机氧化物颗粒可主要由或由单独的氧化物例如二氧化硅组成,或可以包括氧化物的组合,例如二氧化硅和氧化铝,或一种类型的氧化物的核(或不是金属氧化物的材料的核),在其上沉积另一种类型的氧化物。二氧化硅是常用的无机颗粒。所述无机氧化物颗粒经常以包括无机氧化物颗粒在液体介质中的胶体分散体的溶胶的形式提供。所述溶胶可利用多种技术并以多种形式制备,所述形式包括水溶胶(其中水用作所述液体介质)、有机溶胶(其中有机液体也用作所述液体介质)、和混合溶胶(其中所述液体介质包含水和有机液体两者),例如描述于美国专利 5,648,407(Goetz 等人);5,677,050(Bilkadi 等人)和 6,299,799(Craig 等人)中的那些。可采用水性溶胶(例如无定形二氧化硅)。溶胶通常包含基于所述溶胶的总重的至少 2 重量%,至少 10 重量%,至少 15 重量%,至少 25 重量%,和经常至少 35 重量%的胶体无机氧化物颗粒。所述胶体无机氧化物颗粒的量典型地为不大于 50 重量%(例如 45 重量%)。所述无机颗粒的表面可以被“丙烯酸酯官能化”,如在 Bilkadi 等人的专利中所描述的那样。所述溶胶还可匹配于所述粘合剂的 pH,并可包含抗衡离子和水溶性化合物(例如,铝酸钠)。

[0070] 所述涂层组合物可方便地通过将无机氧化物颗粒的水性溶胶与可自由基固化的粘合剂前体(例如,一种或多种可自由基固化的单体、低聚物或聚合物,其当暴露于适当的固化能量源时可参与到交联反应中)混合而制备。所形成的组合物通常在将其施加之前干燥,以充分地除去所有的水。该干燥步骤有时被称为“气提”。可将有机溶剂在形成的陶瓷聚合体组合物被施加之前加入到其中,以赋予改进的粘性并帮助将所述陶瓷聚合体组合物涂覆到所述基板上。在涂覆后,所述陶瓷聚合体组合物可被干燥以除去所有加入的溶剂,并可通过将经干燥的组合物暴露于适当的能量源而被至少部分硬化,以使得所述可自由基固化的粘合剂前体至少部分固化。

[0071] 本文中所述的涂层组合物可进一步包括多种其它反应性和非反应性组分。例如,所述组合物可包含具有烷基、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。这些化合物的例子包括得自 Sigma-Aldrich 的丙烯酸丁酯,丙烯酸 1H,1H-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯;得自 Lancaster Synthesis, Windham, NH 的丙烯酸 1H,1H,2H,2H-全氟癸酯;和通过 W001/30873A 的实施例 2A 和 2B 的步骤制备的  $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ 。很多其它的具有全氟烷基部分的(甲基)丙烯酸酯化合物在美国专利 US4,968,116 和 US5,239,026 中被提及(包括丙烯酸(全氟环己基)甲酯)。

[0072] 本文中所述的组合物典型地为,尽管不总是,不含亲水性组分的,因为这种包含倾向于降低抗污染性,以及污染某些介质。亲水性组分当暴露于水基清洁剂时还易于降解。

[0073] 本领域技术人员清楚所述涂层组合物可包含其它任选的助剂,例如粘合剂、表面活性剂、抗静电剂(例如导电聚合物)、流平剂、消光剂(例如二氧化硅颗粒)、光敏剂、紫外(“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。在所述组合物中可包括的其它颗粒在美国专利 6,730,388 中描述。

[0074] 所述硬涂层制剂可以是水基的或溶剂基的或没有溶剂的 100% 的固体。如果合适,可任选将可聚合物组分在甲乙酮中稀释,例如,至 10 重量%总固体。利用 10%

固体光引发剂的甲乙酮溶液,可在可聚合组合物中包括 2 重量%的光引发剂,例如 DAROCUE1173(CibaSpecialty Products, Terrytown, NY)。将所述光引发剂加入,之后稀释到最终重量%的总固体。利用甲乙酮,可获得稀释至最终重量%的固体。

#### [0075] 涂层组合物向所述基板的施加

[0076] 利用多种常规涂覆方法可将所述涂层组合物施加到所述硬涂层上。适当的涂覆法包括,例如,旋涂、刮涂、挤压式涂布 (die coating)、线材涂覆 (wire coating)、flood coating、浸染 (padding)、喷雾、辊涂、浸渍、刷、泡沫应用,等。典型地利用热风烤箱将所述涂层干燥。利用能量源将干燥的涂层至少部分地和典型地完全固化。

[0077] 优选的能量源包括提供 UV“C”剂量为约 5 至 60 毫焦耳每平方厘米 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) 的紫外光固化装置。优选地,固化在含有少量的氧,例如小于约 100ppm 的氧的环境中发生。氮气是优选的环境。

[0078] 优选地,在足够的量下将所述涂层组合物施加以提供具有至少约 10nm,并优选至少约 25nm 厚度的固化层。典型地,所述固化层具有小于约 50mil,优选小于约 10mil,和更优选小于约 5mil 的厚度。因此,通过处于涂层之下而提供整体的耐久性。

[0079] 可将所述涂层组合物施加到多种基板上,包括具有 2004 年 12 月 30 日提交的美国临时专利申请 60/640,478 的,题目为“Articles Comprising A Fluorochemical Surface Layer and Related Methods,”的美国专利申请中确定的那些。

[0080] 本发明的其它特征和优点由如下实施例进一步说明,所述实施例不应以任何方式理解为本发明的限定。本发明不应被理解为限制于本文中所述的具体实施例,而应被理解为包括在所附权利要求中清楚地阐明的本发明的所有方面。可应用于本发明的各种修改、等价方法、以及很多结构,对于本发明根据本说明书所指导的本领域技术人员而言是容易明白的。

#### [0081] 实施例

[0082] 如在如下实施例中所用的,“HFPO-”指端基  $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ,其中“a”的范围是 5 至 12,平均值为约 6.3,平均分子量为 1,211g/mol,并且其可根据在美国专利 3,250,808(Moore 等人)中报道的方法制备。

#### [0083] 含氟化合物的制备

[0084] 下述含氟化合物 HFPO-MA 和 LTMDA,本文中分别指定为 FC-1 和 FC-2,其示于表 1 中,并被用于如下实施例中。HFPO-MA 和 LTMDA 的制备描述如下。

#### [0085] 表 1 含氟化合物

[0086]

含氟化合物	名称/说明
FC-1 (HFPO-MA)	HFPO-MA 具有式: $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 其中 a 平均为 5 至 12
FC-2 (LTMDA)	LTMDA 具有近似的式: $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m$ $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CHC}=\text{CH}_2$

[0087] 1. 单官能的全氟聚醚甲基丙烯酸酯,  $\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=$

### CH<sub>2</sub>(FC-1) 的制备

[0088] HFPO-C(O)N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>) = CH<sub>2</sub>(HFPO-AEMA) (FC-2) 的制备通过类似于描述于 2002 年 5 月 24 日提交的名称为“Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated Polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith”的美国申请 2004-0077775 中的方法进行,所述方法用于合成 (HFPO)<sub>k</sub>- 甲基丙烯酸酯取代的 F(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>CF(CF<sub>3</sub>)C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, 其中 a = 6.8, 分子量为 1344, 用于 F(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>CF(CF<sub>3</sub>)C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, 其中 a = 10.5。

### [0089] 2. LTMDA (FC-2) 的制备

[0090] 主要以与描述于美国专利 3,810,874 的实施例 15 中的相同方式制备 LTMDA, 除了替代从所述二醇制备二甲基丙烯酸酯, 制备二丙烯酸酯。

### [0091] 涂层组合物的制备

[0092] 用可聚合组合物涂覆基板, 所述可聚合物组合物采用如在如下实施例中报道的材料和重量 (100% 固体, 除非明确说明)。市售的硬涂层组合物列于表 2 中, 其用于如下所述的涂层组合物。

### [0093] 表 2. 硬涂层组合物

#### [0094]

硬涂层	名称	说明
HC-1	SR 306, 购自 Sartomer Company, Exton, PA.	三丙二醇二丙烯酸酯
HC-2	SR 454, 购自 Sartomer Company, Exton, PA.	三羟甲基丙烷乙氧基化 (3) 三丙烯酸酯
HC-3	SR 492, 购自 Sartomer Company, Exton, PA.	三羟甲基丙烷丙氧基化 (3) 三丙烯酸酯
HC-4	BHEDA, 购自 Sartomer Company, Exton, PA, 商品名为“SR349”	双酚 A 乙氧基化二丙烯酸酯
HC-5	CN 965A80, 购自 Sartomer Company, Exton, PA.	用三丙二醇二丙烯酸酯掺混的聚氨酯丙烯酸酯
HC-6	CN 984, 购自 Sartomer Company, Exton, PA.	聚氨酯丙烯酸酯

### [0095] 接触角测试

[0096] 将所述涂层通过手工搅动在 IPA 中漂洗 1 分钟, 之后进行水和十六烷接触角测量。利用收到的试剂级十六烷 (Aldrich) 和通过得自 Millipore Corporation (Billerica, MA) 的过滤系统过滤的去离子水, 在以产品编号为 VCA-2500XE 的得自 AST Products (Billerica, MA) 的视频接触角分析仪上进行测量。所报道的数值为在至少 3 滴上, 在所述滴的左和右侧进行的测量的平均值, 该数值示于表 2 中。滴的体积为 1 μL 用于测量后退接触角。

### [0097] 抗标记性测试

[0098] 将 SANFORD (R) KING SIZE 永久性黑色标记的尖端用剃刀刀片在考虑到宽的标记宽度的角度下切割。用直尺在所述测试样品上采用在每秒约 6 英寸的标记速率下画一条直线。然后将所标记的样品紧邻于 1-5 等级标准放置, 在等级标准中 1 为最轻, 和 5 为最暗。重复该过程 3 次, 并且计算三次测试的平均值。

### [0099] 实施例 1

[0100] 将 0.1g 的 FC-1、9.9g 的 HC-1 和 0.1g 的 DAROCUR1173 光引发剂加入到小瓶中并振摇 5 分钟, 之后进行涂覆。利用 Meyer Bar (#10) 将一片乙烯树脂基板 (4" × 6") 用上述丙烯酸酯混合物涂覆, 给出 1mil 的厚度。然后将所述丙烯酸酯混合物用 PRC UV 处理器 (型号 #84-502) 在 13ft/min 的线速度下进行聚合。将涂层固化以在所述乙烯树脂基板上提供发亮的、平滑的硬涂层。该经涂覆的乙烯树脂具有 C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> 后退接触角为 60 度。

### [0101] 实施例 2-13

[0102] 列于表 3 中的涂层组合物,其包含与硬涂层组合物 HC-1、HC-2、HC-3、HC-4、HC-5 和 HC-6 中的一个结合的含氟化合物 FC-1 和 FC-2 中的一个,其制备如下所述。将 0.025g 氟化聚醚丙烯酸酯(或 FC-1 或 FC-2)、9.975g 硬涂层组合物(HC-1、HC-2、HC-3、HC-4、HC-5 和 HC-6 的任一个)、和 0.1g 的 DAROCUR1173 光引发剂加入到小瓶中并振摇 5 分钟,之后进行涂覆。然后用橡胶手套将每种组合物手工涂覆到白色乙烯树脂基板(4" × 6")上,给出所述涂层组合物的薄层,然后将其如在上述实施例 1 中所述的那样进行光聚合。然后将每个被涂覆的基板的样品暴露于荧光。然后用如上所述的耐标记测试,在暴露于所述荧光的第 1、5、13 和 27 天后进行样品的测试。结果总结在下表 4 中。

[0103] 表 3. 涂层制剂 E2-E13

[0104]

样品	含氟化合物组分	不含氟的丙烯酸酯单体
E2	FC-1	HC-1
E3	FC-2	HC-1
E4	FC-1	HC-2
E5	FC-2	HC-2
E6	FC-1	HC-3
E7	FC-2	HC-3
E8	FC-1	HC-4
E9	FC-2	HC-4
E10	FC-1	HC-5
E11	FC-2	HC-5
E12	FC-1	HC-6
E13	FC-2	HC-6

[0105] 表 4. 样品 E2-E13 在黑色标记测试上,在 1、5、13 和 27 天后的性能

[0106]

样品	第 1 天	第 5 天	第 13 天	第 27 天
E2	1	1	1	1
E3	1	1	1	1
E4	1	1	1	1
E5	1	1	1	1
E6	1	1	1	1
E7	1	1	1	1
E8	3	5	5	5
E9	1	4	4	4
E10	5	5	5	5
E11	5	5	5	5
E12	5	5	5	5
E13	5	5	5	5

[0107] 上述数据说明聚氨酯丙烯酸酯 HC-5 和 HC-6 (E10-E13) 在耐标记测试上的表现与不含聚氨酯丙烯酸酯 HC-1、HC-2、HC-3、和 HC-4 (E2-E9) 不一样好。所述脂肪族丙烯酸酯 HC-1、HC-2、和 HC-3 (E2-E7) 通常表现好于所述芳香族丙烯酸酯 HC-4 (E8-E9)。还观察到得自脂肪族非聚氨酯硬涂层组合物的含氟化合物涂层给出对周围环境的荧光更好的性能稳定性,无论使用哪种含氟化合物,然而,芳香族非聚氨酯硬涂层组合物与一些含氟化合物一起比与其它的一起表现得更好。

[0108] 实施例 14-21

[0109] 利用描述于上述实施例 2-19 中的步骤制备列于表 5 中的组合物并将其涂覆到乙

烯树脂基板上,除了在如下重量比下使用 HC-3(非聚氨酯丙烯酸酯)和 HC-6(聚氨酯丙烯酸酯)的混合物:100/0、90/10、80/20、70/30、60/40、50/50、25/75、和 0/100。将 FC-1 用作所述含氟化合物组分。用如上所述的耐标记测试对在暴露于所述荧光的第 1、8、13 和 22 天后的这些样品进行测试。结果总结在下表 6 中。

[0110] 表 5. 涂层制剂 E14-E21

[0111]

样品	重量比 HC-3/HC-6
E14	100/0
E15	90/10
E16	80/20
E17	70/30
E18	60/40
E19	50/50
E20	25/75
E21	0/100

[0112] 表 6. 样品 E14-E21 在黑色标记测试上,在 1、8、13 和 22 天后的性能

[0113]

样品	第 1 天	第 8 天	第 13 天	第 22 天
E14	1	1	1	1
E15	1	1	1	1
E16	1	1	1	1
E17	1	1	1	2
E18	1	2	2	2
E19	1	4	5	5
E20	4	5	5	5
E21	5	5	5	5

[0114] 上述数据说明如通过耐标记测试测量的所述组合物的抗污性由于所述含聚氨酯丙烯酸酯加入到所述组合物中的量的增多而降低。因此,在涉及丙烯酸系树脂与氟化单体(例如氟化的(甲基)丙烯酸酯化合物)的共聚的面漆层体系中,所用的具体的非含氟化合物的(甲基)丙烯酸酯可对所述面漆层组合物的抗污性具有显著的影响。本文中出现的说明包含脂肪族和芳香族的非含聚氨酯丙烯酸酯的组合物作为非含氟化合物的(甲基)丙烯酸酯单体组分通常比包含聚氨酯(甲基)丙烯酸酯作为所述组合物的非含氟化合物的组分的组合物显示出更好的抗污性。

[0115] 实施例 22-23

[0116] 利用上述的步骤制备示于表 8 中的制剂并将其涂覆到乙烯树脂基板上。将约 1 重量%的光引发剂加入到每种所述制剂中。

[0117] 表 8. 涂层组合物 E22-23(具有 FC-1)

[0118]

样品	重量%丙烯酸酯单体	重量% HFPO 单体
E22	99% HC-6(SR984)	1%
E23	99% HC-1(SR306)	1%

[0119] 一旦被施加到所述基板上并被聚合,将所述样品在 UV 光(H 灯泡)下通过 1、5、10 和 15 次,并进行所述黑色标记测试以测试增加的曝光量对所述涂层组合物的抗污性的影响。在所述 UV 光下最后通过后同样测量三次接触角。结果示于下表 9 和 10 中。

[0120] 表 9. E22 的耐黑色标记和接触角（十六烷）的测量

在 UV 光下通过的次数	黑色标记测试分值	后退左接触角	后退右接触角
1	2	—	—
5	3	—	—
10	4	—	—
15	3-4	38.0	32.2
		45.0	47.0
		43.3	45.1

[0121]

[0122] 表 10. E23 的耐黑色标记和接触角（十六烷）的测量

在 UV 光下通过的次数	黑色标记测试分值	后退左接触角	后退右接触角
1	1	—	—
5	1	—	—
10	1	—	—
15	1	49.0	51.0
		44.5	45.6
		50.1	51.0

[0123]

[0124] 上述结果说明含有聚氨酯丙烯酸酯的组合物 HC-6 (E22) 的抗污性在重复暴露于 UV 光之后劣化, 而非聚氨酯丙烯酸酯组合物 HC-1 (E23) 的抗污性保持相对恒定。

[0125] 本发明的多种修改和变化对于本领域技术人员而言是显而易见的, 而不会背离本发明的主旨和范围。应当理解的是, 本发明不意于被不适当地被本文中所列举的实施方案所限制, 并且这些实施方案通过仅具有仅意于被所附的权利要求限定的本发明的范围的实施例说明。