

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 125/12 (2006.01)

C09D 125/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03817744.7

[45] 授权公告日 2009年7月8日

[11] 授权公告号 CN 100509972C

[22] 申请日 2003.5.13 [21] 申请号 03817744.7

[30] 优先权

[32] 2002.6.25 [33] US [31] 10/183,176

[86] 国际申请 PCT/US2003/014831 2003.5.13

[87] 国际公布 WO2004/000957 英 2003.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.25

[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 布赖恩·A·库比切克

帕特丽霞·M·萨武

爱德华·R·豪泽

詹森·T·彼得林

[56] 参考文献

CN1279704A 2001.1.10

US3787351A 1974.1.22

US2803615A 1957.8.20

EP0614955A1 1994.9.14

审查员 田 芳

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 郭国清

权利要求书 6 页 说明书 32 页

[54] 发明名称

乳胶漆组合物和涂料

[57] 摘要

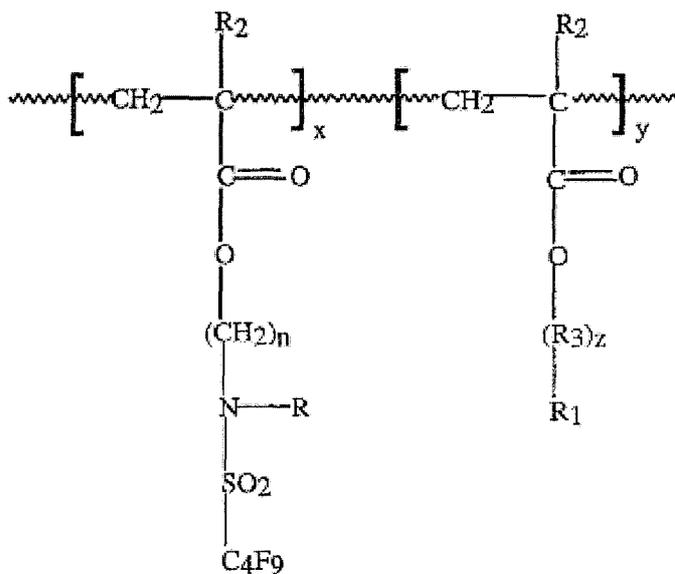
本发明公开了一种乳胶漆组合物，包括(a)具有共聚单元的聚合物，该共聚单元包括源自苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基或其组合的单元和源自一种或多种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈或其组合的单元，(b)盖底颜料，(c)非纤维素增稠剂，和(d)至少约0.05(w/v)%的氟化丙烯酸聚合物添加剂，该添加剂包括(1)选自七氟丙烷亚磺酰氨基、九氟丁烷亚磺酰氨基、十一氟戊烷亚磺酰氨基、十三氟己烷亚磺酰氨基部分中的至少一个全氟烷基部分，和(2)包括至少一个烯氧基部分的至少一个聚氧化烯嵌段。本发明还公开了用这种组合物提供油漆涂料的方法。

1. 一种乳胶漆组合物，包括(a)具有共聚单元的聚合物，该共聚单元包括源自苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基或其组合的单元和源自一种或多种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈或其组合的单元，(b)盖底颜料，(c)非纤维素增稠剂，和(d)至少 0.05(w/v)%的氟化丙烯酸聚合物作为添加剂，该添加剂包括(1)选自七氟丙烷亚磺酰氨基、九氟丁烷亚磺酰氨基、十一氟戊烷亚磺酰氨基、十三氟己烷亚磺酰氨基中的至少一个全氟烷基亚磺酰氨基，和(2)包括至少一个烯氧基部分的至少一个聚氧化烯嵌段；其中基于所述氟化丙烯酸聚合物的总重量，其包括 5 至 30wt%的碳键合的氟，且所述乳胶漆组合物中的颜料体积浓度为至少 20%并小于其临界颜料体积浓度。

2. 如权利要求 1 所述的乳胶漆组合物，其中所述的全氟烷基亚磺酰氨基为九氟丁烷亚磺酰氨基。

3. 如权利要求 1 所述的乳胶漆组合物，其中所述的氟化丙烯酸聚合物添加剂还包括增加水溶性的阴离子极性基团。

4. 如权利要求 1 所述的乳胶漆组合物，其中所述的氟化丙烯酸聚合物添加剂选自下式代表的那些物质：



其中：

每个~~~~代表在聚合物链中的键；

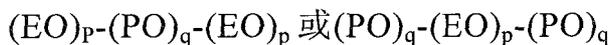
R、R₁和R₂各自独立地为氢或含1至4个碳原子的烷基；

R₃为至少一个或链接在一起的多个直链或支链的烯氧基基团，并且每个烯氧基基团中含有2至6个碳原子，或含12至20个碳原子的直链或支链烯基；

n为2至10的整数；和

x、y和z彼此独立地为至少1的整数。

5. 如权利要求4所述的乳胶漆组合物，其中所述的R₃为选自下式代表的那些基团中的基团：



其中：

EO为乙烯氧基部分；

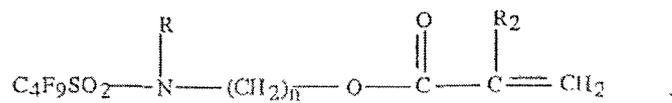
PO为丙烯氧基部分；

p为1至165的整数；和

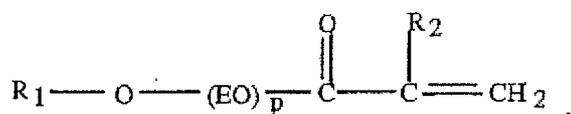
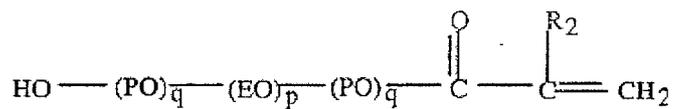
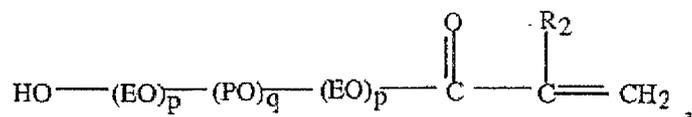
q为0至55的整数。

6. 如权利要求1所述的乳胶漆组合物，其中所述的氟化丙烯酸聚合物添加剂是以下物质的反应产物：

(i) 下式代表的化合物：

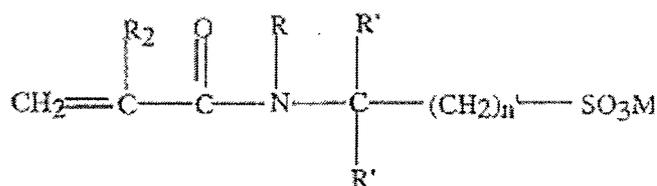


(ii) 选自以下的化合物:



及其混合物; 和

(iii) 下式代表的化合物:



其中:

R、R₁、R₂ 和 R' 每个独立地为氢或含 1 至 4 个碳原子的烷基,

n 为 2 至 10 的整数,

EO 为乙烯氧基部分,

PO 为丙烯氧基部分,

p 为 1 至 130 的整数,

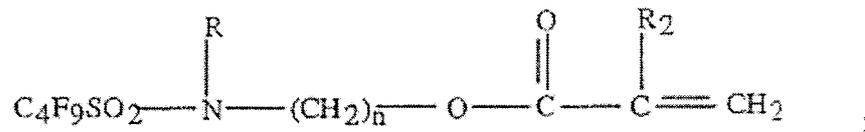
q 为 0 至 55 的整数,

n' 为 1 至 10 的整数, 和

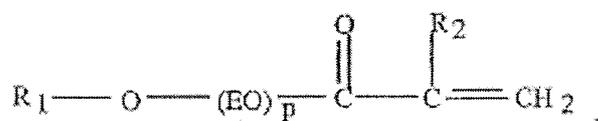
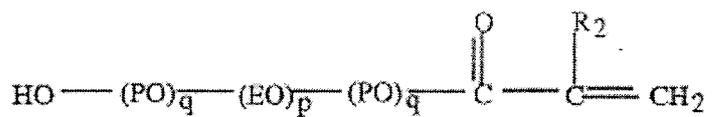
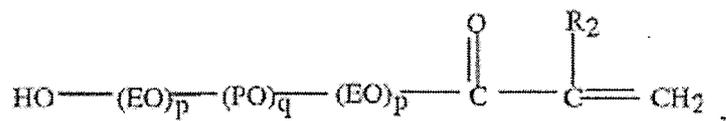
M 为氢或阳离子。

7. 如权利要求 1 所述的乳胶漆组合物, 其中所述的氟化丙烯酸聚合物添加剂是以下物质的反应产物:

(i) 下式代表的化合物:

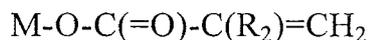


(ii) 选自以下的化合物:



及其混合物; 和

(iii) 下式代表的化合物:



其中:

R、R₁ 和 R₂ 每个独立地为氢或含 1 至 4 个碳原子的烷基,

n 为 2 至 10 的整数,

EO 为乙烯氧基部分,

PO 为丙烯氧基部分,

p 为 1 至 130 的整数,

q 为 0 至 55 的整数, 和

M 为 H、钾、钠、铵或质子化的叔胺。

8. 如权利要求 6 所述的乳胶漆组合物, 其中将所述的氟化丙烯酸聚合物添加剂替换为(i)、(ii)、(iii)和(iv)的反应产物; 其中(iv)为下式代表的化合物:



其中:

A 为含胺的基团或含 12 至 20 个碳原子的烷基。

9. 如权利要求 7 所述的乳胶漆组合物, 其中将所述的氟化丙烯酸聚合物添加剂替换为(i)、(ii)、(iii)和(iv)的反应产物; 其中(iv)为下式代表的化合物:



其中:

A 为含胺的基团或含 12 至 20 个碳原子的烷基。

10. 如权利要求 1 所述的乳胶漆组合物, 其中所述的共聚单元包括至少 40 摩尔百分比的源自苯乙烯、甲基苯乙烯或其组合的单元, 和至少 10 摩尔百分比的源自一种或多种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈或其组合的单元。

11. 如权利要求 9 所述的乳胶漆组合物, 其中所述的共聚单元包括源自 2-乙基己基丙烯酸酯的单元。

12. 如权利要求 1 所述的乳胶漆组合物, 其中所述具有共聚单元的聚合物的玻璃化转变温度在 21°C 至 95°C 之间。

13. 如权利要求 1 所述的乳胶漆组合物, 其中所述的盖底颜料的折射率大于 1.8。

14. 如权利要求 1 所述的乳胶漆组合物, 其中所述的乳胶漆组合物还包括平光剂并且其 85°光泽度小于或等于 20。

15. 如权利要求 1 所述的乳胶漆组合物, 其中所述乳胶漆组合物中的颜料体积浓度小于 55%。

16. 一种赋予乳胶漆涂料对污点和污垢的抵抗力的方法, 包括以下步骤:

(a)提供乳胶漆组合物, 包括(1)具有共聚单元的聚合物, 该共聚单

元包括源自苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基或其组合的单元和源自一种或多种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈或其组合的单元，(2)盖底颜料，和(3)非纤维素增稠剂；其中所述乳胶漆组合物中的颜料体积浓度为至少 20%并小于其临界颜料浓度体积；

(b)向所述乳胶漆组合物中加入至少 0.05(w/v)%的氟化丙烯酸聚合物作为添加剂以形成如权利要求 1~15 任一项所述的乳胶漆组合物，该添加剂包括(1)选自七氟丙烷亚磺酰氨基、九氟丁烷亚磺酰氨基、十一氟戊烷亚磺酰氨基、十三氟己烷亚磺酰氨基中的至少一个全氟烷基亚磺酰氨基，和(2)包括至少一个烯氧基部分的至少一个聚氧化烯嵌段；其中基于所述氟化丙烯酸聚合物的总重量，其包括 5 至 30wt%的碳键合的氟；

(c)把(b)的乳胶漆组合物涂敷到基质表面；和

(d)使所述的乳胶漆组合物干燥，从而在所述基质表面上形成具有富氟表面的涂料。

17. 一种在其上具有涂层的基质表面，所述涂层包括干燥的乳胶漆组合物，所述干燥的乳胶漆组合物包括如权利要求 1~15 任一项的乳胶漆组合物。

乳胶漆组合物和涂料

发明领域

本发明涉及包括短链含氟化合物的乳胶漆组合物和涂料，并涉及赋予乳胶漆改善的对污点和污垢的抵抗力的方法。

发明背景

因为乳胶漆具有改善的安全性、较低的毒性和较低的挥发性有机物含量，所以它们经常比基于溶剂的油漆优选使用。然而，乳胶漆，特别是无光乳胶漆通常具有较弱的对污点和污垢的抵抗力。因为它们的高度多孔本性和粗糙的表面纹理，无光乳胶漆倾向于吸收污点。渗透型污点如墨水、软饮料、葡萄酒和其它有色液体会通过无数的细孔和微通道轻易地到达无光油漆膜的内部，表面污垢如手印、污迹、粉尘和其它微粒物质会陷入油漆表面的凹凸不平且粗糙的纹理中。

近年来，已设计了具有改善的对污点和污垢的抵抗力及由此带来的改善的可清洁性的无光乳胶漆(参见例如 EP 0 614 955)。此外，各种添加剂，包括烯丙烯酸聚合物和含氟化合物，已经被用于使乳胶漆具有改善的对污点和污垢的抵抗力。然而，顾客期望可以提供还更好的对污点和污垢的抵抗力及由此带来的改善的可清洁性的无光乳胶漆。

发明概述

通过前述，我们认识到有一种需求，既要改善乳胶漆尤其是无光乳胶漆的对污点和污垢的抵抗力，又不会减损油漆的其它合意特性，如改善的安全性和最小化的环境影响。

简言之，在一方面，本发明提供了具有改善的对污点和污垢的抵抗力及由此带来的改善的可清洁性的乳胶漆组合物和涂料(用于本发明

时，术语“涂料”是指在涂敷于基质并干燥之后的乳胶漆组合物)。该组合物包括乳胶漆，其包括(a)具有共聚单元的聚合物，该共聚单元包括源自苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基或其组合的单元和源自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈或其组合的一个或多个单元，(b)盖底颜料，(c)非纤维素增稠剂，和(d)至少约 0.05(w/v)%的氟化丙烯酸聚合物添加剂，该添加剂包括(1)选自七氟丙烷亚磺酰氨基、九氟丁烷亚磺酰氨基、十一氟戊烷亚磺酰氨基、十三氟己烷亚磺酰氨基部分中的至少一个全氟烷基部分和(2)包括至少一个烯氧基部分的至少一个聚氧化烯嵌段；其中基于所述氟化丙烯酸聚合物的总重量，所述氟化丙烯酸聚合物包括约 5 至约 30wt%的碳键合(也就是以共价键结合)的氟，并且所述乳胶漆组合物中的颜料体积浓度为至少 20%并小于其临界颜料体积浓度。

在其它方面，本发明还提供了至少一个表面涂有本发明的油漆组合物的制品，并提供赋予乳胶漆对污点和污垢的抵抗力的方法。该方法包括(a)提供一种乳胶漆组合物，该组合物包括(1)具有共聚单元的聚合物，该共聚单元包括源自苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基或其组合的单元和源自一种或多种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈或其组合的单元，(2)盖底颜料，和(3)非纤维素增稠剂；其中所述乳胶漆中的颜料体积浓度为至少 20%并小于其临界颜料体积浓度；(b)向所述乳胶漆组合物中加入至少约 0.05(w/v)%的氟化丙烯酸聚合物添加剂，该添加剂包括(1)选自七氟丙烷亚磺酰氨基、九氟丁烷亚磺酰氨基、十一氟戊烷亚磺酰氨基、十三氟己烷亚磺酰氨基部分中的至少一个全氟烷基部分，和(2)包括至少一个烯氧基部分的至少一个聚氧化烯嵌段；其中基于所述氟化丙烯酸聚合物的总重量，所述氟化丙烯酸聚合物包括约 5 至约 30wt%的碳键合的氟；(c)将(b)所得的组合物涂敷在基质表面上；和(d)使所述的所得组合物干燥，从而在所述基质表面上形成具有富氟表面的涂料。用于本发明时，“富氟表面”指表面比主体内部含更多氟的涂料的表面。

说明性实施方案详述

已经发现本发明所述的氟化丙烯酸聚合物添加剂，尤其是源自全氟丁烷磺酰氟(PBSF)的那些，可以赋予本发明的乳胶漆组合物改善的对污点和污垢的抵抗力和排斥性。令人惊讶的是，这些氟化丙烯酸聚合物与具有较长全氟烷基片段的氟化丙烯酸聚合物如全氟辛烷磺酰氟(POSF)相比，前者提供了相当的、在一些情况下更好的对污点和污垢的抵抗力和排斥性。

根据现有技术，预期在赋予对污点和污垢的抵抗力和排斥性上，源自较短含氟化合物链的涂料将不如那些源自较长含氟化合物链的涂料有效。例如，在表面活性剂领域，尤其是具有含氟化合物链的表面活性剂，优选那些具有较长含氟化合物链者(例如美国专利 2,803,615(Ahlbrecht 等人)中的 C₆-C₁₀ 和美国专利 3,787,351(Olson)中的 C₆-C₁₂)。从烃表面活性剂和源自全氟羧酸和磺酸的表面活性剂中观察到，增加烃链的链长度会降低临界胶束浓度(也就是为获得所需的表面修饰而需要较少的表面活性剂)(参见，例如 AMPHOTERIC SURFACTANTS，由 Eric G. Lomax 编辑，Marcel Dekker Inc.(1996); ORGANOFUORINE CHEMICALS AND THEIR INDUSTRIAL APPLICATIONS，由 R. E. Banks 编辑，Ellis Horwood Ltd., p.56(1979); J. O. Hendricks, Ind. Eng. Chem. 45, 103 (1953); M. K. Bernett and W. A. Zisman, J. Phys. Chem. 63, 1912(1959))。

排斥性部分地来自低表面能。现有的技术提示，只有当全氟羧酸的七个最外层碳原子被完全氟化后，表面上的各种液体的表面能才会接近全氟脂肪酸单层的表面能，全氟脂肪酸单层的表面能在已有记录的表面能的最低值中(参见，例如 N. O. Brace, J. Org. Chem. 27, 4491(1962)，以及 W. A. Zisman, Advan. Chem., 22(1964))。因此，预期对于源自 PBSF 的氟化丙烯酸聚合物也是如此。也就是会预期聚合物的表面能应该与氟化单体的链长度紧密关联。然而，本发明的氟化丙烯酸聚合物与具有较长全氟烷基片段的氟化丙烯酸聚合物相比，前者可以提供相当的、在一些情况下更好的对污点和污垢的抵抗力和排斥性。

使用短链全氟烷基磺酰氟如 PBSF 制备油漆添加剂的起始中间体比使用 POSF 显著有利,因为它们有较高的收率,所以可以用较低的单位重量成本生产而得(例如,通过电氟化,PBSF 的收率为约 58%, POSF 的收率为约 31%(PREPARATION, PROPERTIES, AND INDUSTRIAL APPLICATIONS OF ORGANOFUORINE COMPOUNDS, 由 R. E. Banks 编辑, Ellis Horwood Ltd., P. 37(1982)), 在相同的重量百分比下, 仍保持其作为排斥剂的潜能。

此外, 已有报道, 某些含全氟辛烷的化合物在活的生物体内可以生物积聚(参见例如美国专利 5,688,884(Baker 等人))。然而, 短链磺酸与较长链的同系物相比, 前者具有较低的毒性和较少的生物积聚。例如, PBSF 以其钾盐形式进行测试时, 与 POSF 和全氟己烷磺酸酯相比, 从体内消除的效率非常高(参见例如 WO 01/30873)。因而, 本发明组合物满足了本领域的需求: 乳胶漆既有改善的对污点和污垢的抵抗力, 又保持了油漆的其它合意特性。

油漆组合物

粘合聚合物

可用作本发明的乳胶漆中组分(a)即“粘合聚合物”的聚合物, 是共聚单体混合物的共聚产物, 该共聚单体混合物包括选自苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基、或其组合中的单体。优选的共聚单体包括(更优选基本由下述物质组成)至少 40 摩尔百分比的选自苯乙烯、甲基苯乙烯、或其组合中的单体和至少 10 摩尔百分比的选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和丙烯腈中的一种或多种单体。优选地, 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯含有 4 至 16 个碳原子, 例如丙烯酸-2-乙基己酯和甲基异丁烯酸酯。还优选按比例使用单体, 使得最终聚合物的玻璃化转变温度(Tg)大于 21 °C 并小于 95°C。优选聚合物的重量平均分子量为至少 100,000。

优选地，粘合聚合物包括源自丙烯酸-2-乙基己酯的共聚单元。更优选地，粘合聚合物包括共聚单元，该共聚单元包括 50 至 70 摩尔百分比的源自苯乙烯、甲基苯乙烯或其组合的单元；10 至 30 摩尔百分比的源自丙烯酸-2-乙基己酯的单元；和 10 至 30 摩尔百分比的源自甲基丙烯酸酯、丙烯腈或其组合的单元。

合适的粘合聚合物的说明性实施例包括一种共聚物，该共聚物的共聚单元源自约 49 摩尔百分比的苯乙烯、11 摩尔百分比的 α -甲基苯乙烯、22 摩尔百分比的丙烯酸-2-乙基己酯和 18 摩尔百分比的甲基异丁烯酸酯，其 T_g 为约 45°C(可作为 Neocryl™ XA-6037 聚合物乳液购自 ICI Americas, Inc., Bridgewater, NJ)；一种共聚物，该共聚物的共聚单元源自约 51 摩尔百分比的苯乙烯、12 摩尔百分比的 α -甲基苯乙烯、17 摩尔百分比的丙烯酸-2-乙基己酯和 19 摩尔百分比的甲基异丁烯酸酯，其 T_g 为约 44°C(可作为 Joncryl™ 537 聚合物乳液购自 S. C. Johnson & Sons, Racine, WI)；和一种三元共聚物，该共聚物的共聚单元源自约 54 摩尔百分比的苯乙烯、23 摩尔百分比的丙烯酸-2-乙基己酯和 23 摩尔百分比的丙烯腈，其 T_g 为约 44°C(可作为 Carboset™ XPD-1468 聚合物乳液购自 B. F. Goodrich Co.)。优选地，粘合聚合物为 Joncryl™ 537。

盖底颜料

本发明的乳胶漆包括盖底颜料，可以为油漆提供更好的“遮盖力”或覆盖度。优选地，盖底颜料的折射率大于约 1.8。

合适的盖底颜料包括白色不透明盖底颜料和有色的有机和无机颜料。合适的白色不透明盖底颜料的代表性例子包括金红石和锐钛矿二氧化钛、锌钡白、硫化锌、钛酸铅、氧化锑、氧化锆、硫化钡、铅白、氧化锌、含铅锌白及类似物、以及它们的混合物。优选的白色有机盖底颜料为金红石二氧化钛。更优选的是平均粒子尺寸在约 0.2 至 0.4 微米之间的金红石二氧化钛。有色的有机颜料的例子为酞菁蓝和汉撒黄。有色的无机颜料的例子为氧化铁红、棕色氧化物、赭石和棕土。

米之间的金红石二氧化钛。有色的有机颜料的例子为酞菁蓝和汉撒黄。有色的无机颜料的例子为氧化铁红、棕色氧化物、赭石和棕土。

增稠剂

大多数已知的乳胶漆含有增稠剂以调整油漆的流变学特性，从而确保良好的铺展、处理和应用性质。本发明的乳胶漆包括非纤维素增稠剂(优选缔合性增稠剂；更优选聚氨酯缔合性增稠剂)。

缔合性增稠剂如经疏水性修饰的碱性可膨胀丙烯酸共聚物和经疏水性修饰的聚氨酯共聚物与常规增稠剂如纤维素增稠剂相比，通常可以给乳化漆提供更大的牛顿流变性。合适的缔合性增稠剂的代表性例子包括聚丙烯酸(例如，可作为 Acrysol™ RM-825 和 QR-708 Rheology Modifier 购自 Rohm & Haas Co., Philadelphia, PA)和活化的绿坡绉石(可作为 Attagel™ 40 购自 Engelhard, Iselin, NJ)。

氟化物添加剂

本发明的乳胶漆包括至少约 0.05(w/v)%的氟化丙烯酸聚合物添加剂(“氟化物添加剂”)，它可以给本发明的乳胶漆组合物提供改善的对污点和污垢的抵抗力。氟化物添加剂包括(1)选自七氟丙烷亚磺酰氨基、九氟丁烷亚磺酰氨基、十一氟戊烷亚磺酰氨基、十三氟己烷亚磺酰氨基部分中的至少一个全氟烷基部分和(2)包括至少一个烯氧基部分的至少一个聚氧化烯嵌段。

可用于本发明的全氟烷基部分通常在很大的极性范围内是可溶的。优选地，全氟烷基部分为七氟丙烷亚磺酰氨基或九氟丁烷亚磺酰氨基。更优选地，全氟烷基部分为九氟丁烷亚磺酰氨基。

优选地，多个全氟烷基部分各自通过一个聚合物链与至少一个聚氧化烯嵌段相连。聚氧化烯嵌段包括至少一个烯氧基部分。烯氧基部分通常含 2 至 6 个碳原子(优选 2 至 4 个碳原子；更优选 2 或 3 个碳原

子)。优选的烯氧基部分包括，例如乙烯氧基部分和丙烯氧基部分。丙烯氧基部分可以是支链或直链的。

当乙烯氧基部分和丙烯氧基部分连接在一起后，它们分别形成聚氧乙烯嵌段和聚氧丙烯嵌段。优选地，至少一个聚氧丙烯嵌段结合到一个聚氧乙烯嵌段上。聚氧乙烯或聚氧丙烯的附加嵌段也以任意顺序排列。这种平均分子量为约 500 至约 15,000 的材料通常可以商品名例如 Pluronic™(或 Pluronic™ R，一种反式 Pluronic 结构)从 BASF Corporation 购得。

更优选地，聚氧丙烯嵌段还可以结合到第二个聚氧乙烯嵌段上(或聚氧乙烯嵌段结合到第二个聚氧丙烯嵌段上)。特别有用的嵌段共聚物包括那些，例如，包括含约 20 至约 55 个丙烯氧基部分的中心嵌段，以及连在中心嵌段的每侧上的各自含约 5 至约 130 个乙烯氧基部分的嵌段。其它特别有用的嵌段共聚物包括那些包括含约 15 至 165 个乙烯氧基部分的中心嵌段以及连在中心嵌段的每侧上的各自含约 5 至约 25 个丙烯氧基部分的嵌段。

其它优选的烯氧基部分是那些源自分子量为约 200 至约 10,000 的聚乙二醇的烯氧基部分。适用于本发明的市售聚乙二醇包括例如 Carbowax™(可购自 Union Carbide)。

氟化物添加剂的丙烯酸酯部分包括丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯部分。丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯部分形成原料单体的一部分以及最终的聚丙烯酸酯产物。例如，九氟丁烷亚磺酰氨基丙烯酸酯可以与聚氧化烯部分共聚合，从而形成表面活性试剂。因而，用于本发明的油漆组合物的氟化丙烯酸聚合物添加剂可以这样制备，例如，通过含九氟丁烷亚磺酰氨基的丙烯酸酯与聚氧化烯丙烯酸酯例如单丙烯酸酯、二丙烯酸酯或其混合物的自由基引发的共聚反应而制备。聚丙烯酸酯共聚物的分子量可以通过调整引发剂的浓度和活性、单体的浓度、和

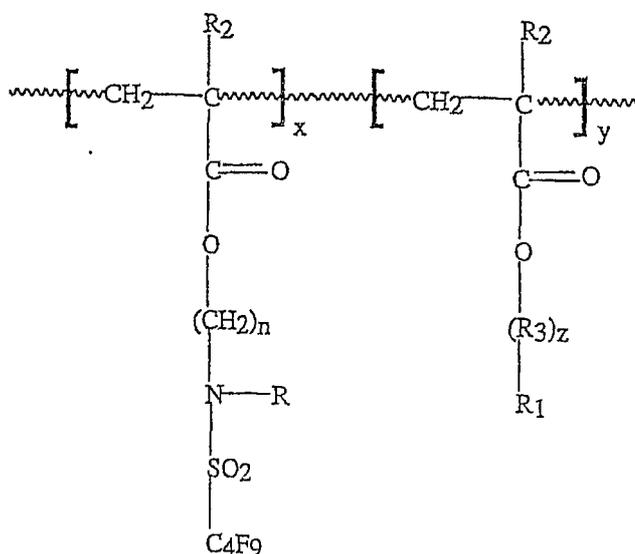
温度，或通过链转移剂而得到控制。这种聚丙烯酸酯和起始九氟丁烷亚磺酰氨基丙烯酸酯的制备在本领域是公知的(参见例如美国专利 3,787,351(Olson)和 2,803,615(Ahlbrecht 等人))。

聚烯氧基丙烯酸酯可以由市售羟基聚醚或聚氧化烯羟基化合物如 Pluronic™或 Carbowax™聚合物制得。用本领域公知的方法使这种羟基材料与丙烯酸、烯丙酰氯或丙烯酸酐反应。或者，聚烯氧基二丙烯酸酯可以与九氟丁烷亚磺酰氨基丙烯酸酯发生共聚反应以获得本发明的聚丙烯酸酯共聚物。

上述的氟化物添加剂可以任选地包括增加水溶性的极性基团，该基团可以是阴离子型、非离子型、阳离子型或两性基团。优选地，增加水溶性的极性基团为阴离子型。更优选地，它选自磺酸盐、硫酸盐和羧酸盐(例如 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 和 $-\text{C}(=\text{O})\text{OM}$ ，其中 M 为氢、金属阳离子如碱金属或碱土金属阳离子(例如钠、钾、钙或镁及类似物)或氨基的阳离子例如铵或质子化的叔胺(例如 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{HCH}_3$)。

可用于本发明的油漆组合物的氟化物添加剂包括那些可用下式表示的物质：

式 1



其中~~~~~代表在可聚合链或聚合物链中的键；R、R₁和R₂为各自独立的氢或含1至4个碳原子的烷基；R₃为至少一个或连接在一起的多个直链或支链的烯氧基，并且每个烯氧基基团含有2至6个碳原子，或含12至20个碳原子的直链或支链烯基；n为2至10的整数；x、y和z是至少为1的整数。

式1的优选氟化物添加剂包括那些其中R、R₁和R₂为各自独立的氢或甲基的物质和那些其中n为2的物质。

另一个优选的实施方式是其中R₃为聚烯氧基的物质，该聚烯氧基选自式A或式B代表的那些基团：

式A



式B



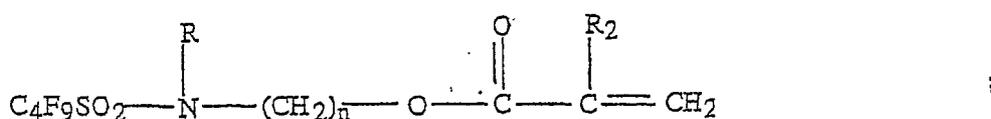
其中EO为乙烯氧基部分，PO为丙烯氧基部分，p为1至约165的整数，以及q为0至约55的整数。

优选地，当R₃为式A中的聚烯氧基时，p为约5至约130的整数并且q为约20至约55的整数。更优选地，p为约11，q为约21。甚至更优选地，p为约11，q为约21，R为甲基。

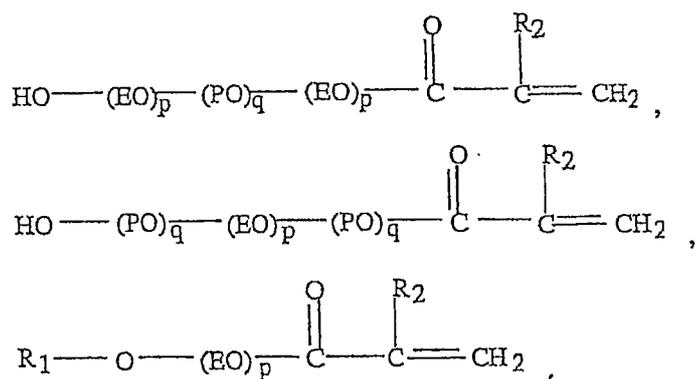
优选地，当R₃为式B中的聚烯氧基时，q为约5至约25的整数，p为约10至约165的整数。

可用于本发明的油漆组合物的氟化物添加剂还包括下列单体或低聚物的反应产物：

(i) 下式代表的化合物：

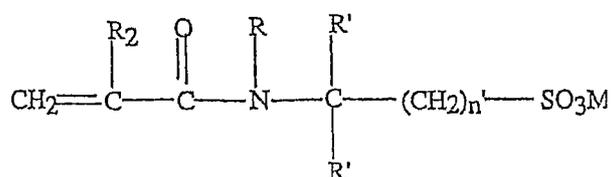


(ii) 选自以下的化合物



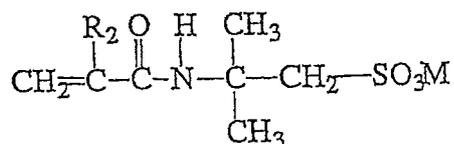
及其混合物；和

(iii) 下式代表的化合物：



其中 R、R₁、R₂、R' 为氢或含 1 至 4 个碳原子的烷基，EO 为乙烯氧基部分，PO 为丙烯氧基部分，p 为 1 至约 130 的整数，q 为 0 至约 55 的整数，n 为 2 至约 10 的整数，n' 为 1 至约 10 的整数，M 为氢、阳离子或质子化的叔胺。

优选地，(iii) 为下式代表的化合物：

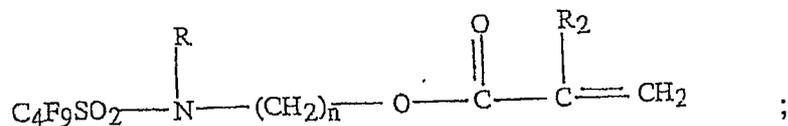


其中 R₂ 为氢或甲基，M 为氢、钾、铵、锂或质子化的叔胺。

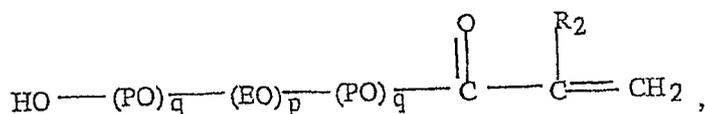
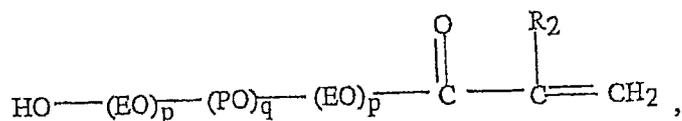
在特别有用的实施方案中，氟化物添加剂包括(i)、(ii)、(iii)和(iv)的反应产物，其中(iv)为由式 A-O-C(=O)C(R₂)=CH₂ 代表的化合物；其中 A 为含胺的基团或含 12 至 20 个碳原子的烷基。

可用于本发明的油漆组合物的氟化物添加剂还包括以下物质的反应产物：

(i) 下式代表的化合物：

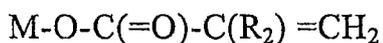


(ii) 选自以下的化合物



及其混合物；和

(iii) 下式代表的化合物：



其中 R、R₁、R₂ 和 R' 为独立的氢或含 1 至 4 个碳原子的烷基，n 为 2 至约 10 的整数，EO 为乙烯氧基部分，PO 为丙烯氧基部分，p 为 1 至约 130 的整数，q 为 0 至约 55 的整数，M 为氢、钾、钠、铵或质子化的叔胺。优选 M 为 H 或铵。

在特别有用的实施方案中，氟化物添加剂包括(i)、(ii)、(iii)和(iv)的反应产物，其中(iv)为式 A-O-C(=O)C(R₂)=CH₂ 代表的化合物；其中 A 为含胺的基团、或含 12 至 20 个碳原子的烷基。

在纯形式下，可用于本发明的油漆组合物的氟化物添加剂为典型的粘性液体或玻璃状固体。它们在极性合成树脂组合中是可溶的，基于氟化物添加剂的总重量，该氟化物添加剂含有约 5 至约 30wt% 的碳键合的氟化物(优选含约 10 至约 25wt%)。

本发明的乳胶漆组合物包括至少约 0.05(w/v)%的氟化物添加剂(优选至少约 0.1(w/v)%)。氟化物添加剂的量通常为高达约 3(w/v)% (优选高达约 0.3(w/v)%)。可以使用更多的氟化物添加剂(高达约 10(w/v)%),但是使用高浓度会在一些方面典型地抑制成本。

其它成分

通过粘合聚合物的聚结,使之在油漆使用的环境温度中形成结合基体,形成坚硬的无粘性膜,从而形成乳胶漆膜。聚结溶剂通过降低成膜温度有助于成膜粘合剂的聚结。本发明的乳胶漆优选包含聚结溶剂。合适的聚结溶剂的代表性例子包括 2-苯氧基乙醇、二乙二醇丁醚、邻苯二甲酸二丁酯、二乙二醇、2,2,4-三甲基-1,1,3-戊二醇单异丁酸酯及其组合。优选地,聚结溶剂为二乙二醇丁醚(丁基卡必醇)(可购自 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)或 2,2,4-三甲基-1,1,3-戊二醇单异丁酸酯(可作为 Texanol™ 购自 Eastman Chemical Co., Kingsport, TN)或其组合。

以如下水平优选地使用聚结溶剂,使每升乳胶漆中含约 12 至 60 克之间(优选约 40 克)的聚结溶剂或约 20 至 30wt%(基于油漆中聚合物固体的重量)。

可以制备油漆,使其具有期望程度的光泽度或亮度(shininess)。油漆的光泽度按 ASTM Test Method D523 “Standard Test Method for Specular Gloss” 定义。这种测试方法的光泽度级别通过对比样品的反射率(在 20°、60°或 85°角度,从垂直方向测量)和磨光玻璃标准物的反射率而得到。20°的光泽度读数描述了光泽的“深度”,并典型地只被用于描述光泽的或半光泽的油漆。60°的光泽度读数被用于描述大多数油漆,除了完全无光的油漆。85°的光泽度读数描述了无光的、蛋壳光泽的(eggshell)和缎光的(satin)油漆的“光泽”。

典型地，油漆以它们的光泽度值分类。例如，Master Paint Institute (MPI)将油漆如下分类：

油漆类型	20°光泽度	60°光泽度	85°光泽度
光泽的	20-90	70-85+	--
半光泽的	5-45	35-75	--
缎光的	--	20-35	最小 35
蛋壳光泽的	--	10-25	10-35
平光/无光泽的	--	0-10	最大 35

本发明的乳胶漆优选其 85°光泽度小于或等于约 20，并且应该因此典型地被认为是蛋壳光泽的或无光的油漆。

可以使用各种方法生产无光油漆。一种方法是增加油漆中的颜料体积浓度(也就是油漆中所有颜料的体积与总不挥发物体积的比率)(PVC)至大于其临界颜料体积浓度(CPVC)。在 CPVC 时，油漆的许多物理和光学特性会发生骤变，油漆从半光泽油漆变为无光油漆。典型地，尽管高 PVC 无光油漆典型地比较低 PVC 无光油漆表现出更小的耐久力，但是在其它所有方面都相等，因为这些无光油漆中每单位颜料中所含的粘合剂更少。

或者，可以通过加入平光剂(也就是一种可以减少油漆膜光泽度的材料)生产无光油漆。平光剂把微小的粗糙度引入表面，导致光线以漫射方式被反射，从而减少了表观光泽度。后一种方法通常会生成较好的油漆膜。

因而，本发明的无光油漆具有的 PVC 为至少 20%并小于它们的 CPVC，但优选地含有平光剂。优选地，PVC 低于约 54%；更优选低于约 52%。合适的平光剂包括各种类型的二氧化硅例如 Novacite™ Silica(可购自 Malvern Minerals, Hot Springs National Park, AR)。

本发明的油漆还可以包括用于油漆的常规材料例如增塑剂、消泡剂、体质颜料、pH 调节剂、调色剂和杀生物剂。这些典型的成分列于，例如 TECHNOLOGY OF PAINTS, VARNISHES AND LACQUERS 中，由 C. R. Martens 编辑，R. E. Kreiger Publishing Co., p.515(1974)。

通常使用“功能性体质颜料”配制油漆以增加覆盖度、降低成本、获得耐久性、改变外观、控制流变性和影响其它合意的特性。功能性体质颜料的例子包括，例如硫酸钡、碳酸钙、粘土、石膏、二氧化硅和滑石。

用于内部无光油漆的最常见功能性体质颜料是粘土。粘土具有的许多特性使它们令人满意。例如，廉价的锻烧粘土可以用于控制低剪切粘度并具有巨大的内表面积，这有利于“干遮盖”。但是这种表面积对于捕获污点也是有用的。

因为它们倾向于吸收污点，优选将锻烧粘土用于本发明的油漆时，其用量仅为控制流变性所需要的少量，例如典型地小于总补充剂颜料的约一半或根本不使用。优选用于本发明油漆的补充剂为碳酸钙；最优选为超细研磨的碳酸钙例如 Opacimite™(可购自 ECC International, Sylacauga, AL)、Supermite™(可购自 Imerys, Roswell, GA)或其它粒子尺寸为约 1.0 至 1.2 微米的碳酸钙。超细碳酸钙可以帮助分散二氧化钛，使之适宜遮盖(参见，例如 K. A. Haagenson, “The effect of extender particle size on the hiding properties of an interior latex flat paint”, American, Paint & Coatings Journal, April 4,1988, pp.89-94)。

油漆组合物的制备

可以使用常规技术制备本发明的油漆组合物。例如，一些油漆组分通常在高剪切力下混合在一起以形成混合物，该混合物一般被油漆配方设计师称为“研磨物”。该混合物的稠度与泥浆相当，这是需要

的，以使用高剪切搅拌器有效地分散成分。在制备研磨物的过程中，用高剪切能量把团聚的颜料粒子分散开。

没有被包括在研磨物中的成分通常被称为“调稀剂(1etdown)”。调稀剂通常比研磨物有低得多的粘性，通常被用于稀释研磨物以获得具有合适稠度的最终油漆。典型地使用低剪切混合进行研磨物与调稀剂的最终混合。

大多数聚合物乳胶是剪切不稳定的，因此不用作研磨物的组分。在研磨物中包含剪切不稳定的乳胶会导致乳胶凝结，产生不具备或具备微弱成膜能力的块状油漆。因此，通常把乳胶聚合物加在调稀剂中制备油漆。

然而，本发明优选的油漆包含通常剪切稳定的乳胶聚合物。因此，本发明的乳胶漆可以通过把一些或全部乳胶聚合物加入研磨物而制备。优选地，至少将一些乳胶聚合物加入到研磨物中。

赋予对污点和污垢的抵抗力的方法

如上所述的氟化丙烯酸聚合物添加剂可以用于赋予乳胶漆组合物改善的对污点和污垢的抵抗力，该乳胶漆组合物中的颜料体积浓度为至少 20%并小于其临界颜料体积浓度，并包括(a)具有共聚单元的聚合物，该共聚单元包括源自苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基或其组合的单元和源自一种或多种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈或其组合的单元，(b)盖底颜料，和(c)非纤维素增稠剂。优选地，聚合物的共聚单元包括至少 10 摩尔百分比的源自苯乙烯、甲基苯乙烯或其组合的单元和至少 10 摩尔百分比的源自一种或多种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈或其组合的单元。具有改善的对污点和污垢的抵抗力的乳胶漆涂料可以这样获得：提供这种乳胶漆组合物，加入至少 0.05(w/v)%的氟化丙烯酸聚合物添加剂，把所得组合物涂敷在基质表面上，使所得组合物干燥，从而在基质表面形成具有富氟表面的涂料。

氟化物添加剂可以在乳胶漆组合物的制备过程中或制备完成后的任意时刻(例如,在制备研磨物或调稀剂时或在所有其它成分混合之后)加入其中。优选地,在制备调稀剂时加入氟化物添加剂。

所得乳胶漆组合物可以涂敷到各种基质表面,例如建筑表面如墙和天花板;制品如家具和箱;或通常涂漆的其它任何表面。

所得乳胶漆组合物应该以如下方式干燥:在干燥时允许氟化物添加剂移动至涂料表面,从而使所得干燥涂料具有富氟的表面。优选地,使组合物在典型的室内温度(约 10°C(50°F)至约 40°C(100°F))和湿度(约 20%至约 90%相对湿度)下在基质表面干燥。

实施例

本发明将通过以下的说明性实施例进行进一步的说明,这些说明性实施例的目的是非限制性的。

术语表

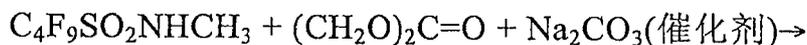
描述符	描述、结构和/或结构式	来源/制备
AA	丙烯酸	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Acrysol	ACRYSOL™ RM-825; 增稠剂	Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA
AMPS	2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙烷磺酸; $H_2C=CHC(O)NHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Attagel	ATTAGEL™ 40; 活化绿坡缕石	Engelhard, Iselin, NJ
Butyl Carbitol	二乙二醇丁醚	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Colortrend	Raw Umber 888-2009; 与水预混(1:10)	Degussa, Philadelphia, PA

CW750A	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{17}\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	美国专利 3,728,151 (Sherman 等人, 实施例 17)
DMAEMA	二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Drew	DREWPLUS™ L-475	Ashland Specialty Chemical Co, Dublin, OH
Joncryl	JONCRYL™ 537	Johnson Polymer, Inc, Sturtevant, WI
Kaolin	KAOPATE™ 粘土	Thiele Kaolin Co., Sandersville, GA
MeFBSEA	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	见下面的制备 1
MeFBSEMA	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	见下面的制备 2
Novacite	NOVACITE™ 1250; 二氧化硅	Silica Malvern Minerals, Hot Springs National Park, AR
Nuosept	NUOSEPT™ 95; 杀生物剂	Degussa, Philadelphia, PA
Pluronic	PLURONIC™ 丙烯酸酯 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{21}(\text{C}$ $\text{H}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	美国专利 3,787,351 (Olson, 实施例 1)
Propylene Glycol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Stearyl methacrylate	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Supermite	SUPERMITE™; CaCO_3	Imerys, Roswell, GA
Texanol	TEXANOL™ 酯醇	Eastman Chemical Company, Kingsport, TN
Ti-Pure	TI-PURE™ 二氧化钛; R900	DuPont, Wilmington, DE
Zonyl	ZONYL™ 8867-L; 氟化聚氨脂	DuPont, Wilmington, DE

制备 1: MeFBSEA 的合成

MeFBSA 与碳酸亚乙酯的乙氧基化

反应:



进料:

A. 100 g MeFBSA($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NHCH}_3$, MW = 313, 0.32 摩尔)

B. 2.8 g Na_2CO_3 (0.026 摩尔)

D1. 8 g 碳酸亚乙酯(MW = 88)(购自 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI), 烘箱内 50°C 下熔化

D2. 8 g 碳酸亚乙酯

D3. 8 g 碳酸亚乙酯

D4. 10 g 碳酸亚乙酯(总重量= 34g, 0.38 摩尔)

E. 300 ml 水

F. 300 ml 水

G. 300 ml 3wt%硫酸

H. 300 ml 水

I. 300 ml 水

J. 300 ml 水

程序:

1. 将进料 A、B 和 C 放入一升的三颈烧瓶中, 该烧瓶配有顶部搅拌器、热电偶、加料漏斗和回流冷凝器。

2. 将批料加热至 60°C (140°F), 在此温度时批料熔化, 开始搅拌。把设置点升高至 120°C (248°F)。

3. 当批料达到 120°C 时, 将进料 D1 从烘箱中取出并转移到加料漏斗中。然后把进料 D1 在 10 分钟的时间内缓慢加入。观察到气体放出(二氧化碳)。30 分钟后, 才观察到放气速率减少。

4. 然后将进料 D2 转移到加料漏斗中，在 5 分钟的时间内加入。25 分钟后，放气速率减慢，在 5 分钟的时间内加入进料 D3。30 分钟后，将进料 D4 从烘箱中取出，放入加料漏斗中，在 5 分钟的时间内加入到批料中。

5. 把设置点降至 110°C(230°F)并搅拌过夜。

6. 早晨，批料冷却至 90°C(194°F)，并从中取样。气相色谱法(GC)分析显示该材料为 96.1%的期望产物，同时不含酰胺。加入进料 E。将批料搅拌 30 分钟，产生相分离，把上层水相在真空中倾析出去。在 63°C(145°F)下对进料 F 反复进行以上操作。

7. 水洗后，在 63°C(145°F)使批料与进料 G 搅动 30 分钟，然后进行相分离和真空倾析。测得水层的 pH 小于 2。

8. 酸洗后，在 63°C(145°F)下连续用水进料 H、I 和 J 冲洗批料。

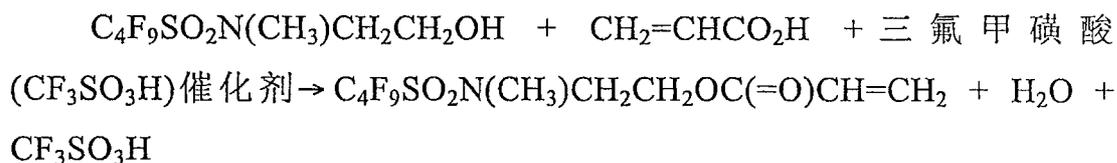
9. 将批料熔化并从烧瓶倒入一个瓶内，使之固化。将所得固体顶部的少量水倒掉，瓶中剩余的固体材料重量为 124g。

10. 将固体材料熔化到一个 500ml 的双颈烧瓶中。其熔点为 57°C(135°F)。

11. 在 667-993 Pa(5-7 托 Hg)下蒸馏所得液体材料(113g)。以顶部温度 130-137°C(266-279°F)和罐温度 136-152°C(277-306°F)蒸馏得到 104 g(未蒸馏材料的 92%)。将罐温度进一步升到 170°C(338°F)，没有蒸馏出其它材料。

MeFBSEA(N-甲基-全氟丁基磺酰乙基丙烯酸酯)的制备

反应:



进料:

- A. 112 g MeFBSE 醇($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 0.313 摩尔)
- B. 0.07 g 吩噻嗪(购自 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
- C. 0.11 g 甲氧基对苯二酚(MEHQ)(购自 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
- D. 100 g 庚烷
- E. 27.5 g 丙烯酸(0.38 摩尔)
- F. 1 g 无水三氟甲磺(三氟甲基磺酸基)酸(作为 FC-24 购自 3M, Maplewood, MN)
- G. 300 g 水
- H. 300 g 水

程序:

1. 将进料 A、B、C、D、E 和 F 加入一个三颈烧瓶中, 该三颈烧瓶配有倾析器装置、顶部搅拌器和热电偶, 处于正氮气压力下。

2. 烧瓶加热至 60°C, 开始搅拌。将批料回流搅拌, 初始温度为 96°C, 在反应结束时升至 102°C。应该收集在倾析器内的理论水量为 6.3ml。回流 15 分钟后, 收集到 2ml。1 小时 15 分钟后, 回流温度为 99°C, 收集到 5ml。5 小时 15 分钟后, 回流温度为 102°C, 收集到 5.4ml。从批料中取样, GC 分析显示没有未反应的醇, 92.6% 的期望产物和 7.4% 的高沸点物, 也许是与丙烯酸的 Michael 加合物。

3. 用空气把批料汽提到倾析器中, 直到在 103°C 时其中没有收集到更多的庚烷。

4. 将批料冷却至 64℃，缓慢抽真空。更多的庚烷被汽提，直到在 5 托时没有观察到更多液体被从中蒸馏出来。

5. 中断真空，加入进料 G。在 64℃下将批料搅拌 15 分钟，使之相分离，将上层用真空除去。

6. 对进料 H 反复进行此操作，然后使批料冷却至室温，此时产物为固体。将剩余的水倒出，把产物材料从容器中融化到瓶中。产物重量为 125g(理论量为 129g)。GC 分析显示材料为 92.64%的期望丙烯酸酯和 7.36%丙烯酸 Michael 加合物。

制备 2: MeFBSEMA 的合成

可以用上面制备 1 中所述的程序制备 MeFBSEMA，除了用甲基丙烯酸代替丙烯酸。

FC-1 :MeFBSEA(30%)/CW750A(65%)/AMPS(5%)的制备

制备了 MeFBSEA (30 wt%)与 CW750A(65wt%)和 AMPS 单体的无规丙烯酸共聚物。在氮气正压力下将以下进料加入到 500ml 烧瓶中：

进料：

15 g MeFBSEA

32.5 g CW750A

2.5 g AMPS

2.5 g 2,2'-偶氮二异丁腈(作为 VAZO™，购自 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)

2.0 g 3-巯基-1,2-丙二醇(购自 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)

117 g N-(甲基)吡咯烷酮(pyrrolidinone)(购自 Sigma- Aldrich, Milwaukee, WI)

2.8 g N-甲基二乙醇胺(购自 Sigma- Aldrich, Milwaukee, WI)

在 79℃下将批料加热 5 小时。通过蒸发少量溶液，固体内容物占所得聚合物溶液的 27.1wt%。用火焰离子化 GC，使用 N,N-二乙基-m-

甲苯酰胺(购自 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)作为 N,N-二甲基乙酰胺(购自 Sigma- Aldrich, Milwaukee)的内标, 利用 MeFBSEA 和内标得到校准曲线, 分析聚合物溶液中的残余单体。测得残余 MeFBSEA 的重量百分比为 0.0201%。

FC-2: MeFBSEA(38%)/ PLURONIC 丙烯酸酯(62%)的制备

制备了 MeFBSEA(38wt%)与 Pluronic 丙烯酸酯(62wt%)的无规共聚物表面活性剂。

进料:

570 g Me-FBSEA

1431 g 65% Pluronic acrylate 的甲苯溶液

685 g 甲苯

73 g 3-巯基-1,2-丙二醇

29 g N-(甲基)吡咯烷酮

73 g 50%过辛酸叔丁酯(作为 Luperox™ 26M50 购自 Atofina Chemicals, Inc., Philadelphia, PA)

将进料 A 至 E 投入一个五升的烧瓶中, 该烧瓶配有顶部搅拌器、热电偶、回流冷凝器, 在用于进料的开口处通有氮气流。在装料后, 将批料保持在微小正氮气压力下以排出该批料中的氧。将温度设置点升至 80°C。加入进料 F。根据初始放热曲线, 批料本身加热至 90°C。将温度控制计时器设为 5 小时, 将批料放置过夜。第二天, 将回流冷凝器用单板蒸馏设备代替。在 10-20mm 压力下将甲苯汽提, 直到罐温度升到 75°C。将所得内容物倒出并称重。将总计 1575g 的稠琥珀色液体分离出来, 并在 50°C 下倒入广口瓶中。

FC-3: MeFBSEMA(55%)/CW750A(35%)/丙烯酸(10%)的制备

制备了 MeFBSEMA(55wt%)与 CW750A(35wt%)和丙烯酸(10wt%)的无规共聚物表面活性剂。在正氮气压力下将以下进料加入到 1000ml 烧瓶中:

55 g MeFBSEMA

35 g CW750A

10 g 丙烯酸

6 g 过辛酸叔丁酯(在溶剂油中有 50%固体)

1 g 3-巯基-1,2-丙二醇

100 g 乙酸乙酯

将批料在 79℃下加热 8 小时。通过蒸发少量溶液后，测得固体内容物占所得聚合物溶液重量的 48.1%。

FC-4: MeFBSEA(35%)/CW750A(61%)/丙烯酸(2%)/DMAEMA(2%) 的制备

制备了 MeFBSEA(35wt%)和 CW750A(61wt%)、丙烯酸(2wt%)和 DMAEMA(2wt%)的无规共聚物表面活性剂。在正氮气压力下将以下进料加入到 1000ml 烧瓶中：

35 g MeFBSEA

61 g CW750A

2 g 丙烯酸

2 g DMAEMA

8 g 过辛酸叔丁酯(在溶剂油中有 50%固体)

3 g 3-巯基-1,2-丙二醇

100 g 乙酸乙酯

将批料在 79℃下加热 8 小时。蒸发少量溶液后，固体内容物占所得聚合物溶液重量的 48.1%。

FC-5: MeFBSEMA(35%)/CW750A(63%)/AA(2%)的制备

制备了 MeFBSEMA(35wt%)和 CW750A(63wt%)以及丙烯酸(2wt%)的无规共聚物表面活性剂。在正氮气压力下将以下进料加入到 1000ml 烧瓶中：

35 g MeFBSEMA

63 g CW750A

2 g 丙烯酸

6 g 过辛酸叔丁酯(在溶剂油中含 50%固体)

1 g 3-巯基-1,2-丙二醇

100 g 乙酸乙酯

在 79°C 下将批料加热 8 小时。在蒸发少量溶液后，固体内容物占所得聚合物溶液重量的 48.1%。

FC-6: C₄F₉SO₂N(CH₃)(CH₂CH₂O)_{7.5}CH₃ 的制备

按照 WO 01/30873 实施例 1 所述制备 FC-6。

FC-7: MeFBSEA(55%)/Pluronic 丙烯酸酯(45%)的制备

按照上述制备 FC-2 的程序制备 FC-7，除了将 MeFBSEA/Pluronic 丙烯酸酯的重量比率调整到 55/45。

FC-8: Bu-FOSEA(30%)/Pluronic 丙烯酸酯(70%)的制备

按照美国专利 3,787,351(Olson)实施例 1 所述制备 FC-8。

FC-9: C₈F₁₇SO₂N(Et)(CH₂CH₂O)₁₃H 的制备

按照美国专利 2,915,554(Ahlbrecht 等人)实施例 2(其中 n=13)所述制备 FC-9。

FC-10: MeFBSEMA(53%)/甲基丙烯酸硬脂醇酯(33%)/AA(14%)的制备

制备了 MeFBSEMA(53wt%)和甲基丙烯酸硬脂醇酯(33wt%)和丙烯酸(14wt%)的无规共聚物表面活性剂。在正氮气压力下将以下进料加入到 1000ml 烧瓶中：

53 g MeFBSEMA

33 g 甲基丙烯酸硬脂醇酯

14 g 丙烯酸

6 g 辛酸叔酯(在溶剂油中含 50%固体)

3 g 巯基丙二醇

100 g 乙酸乙酯

将批料在 79℃ 下加热 6 小时。在蒸发少量溶液后，固体内容物占所得聚合物溶液重量的 46.7%。

FC-11: MeFBSEA(38%)/PLURONIC 丙烯酸酯(60%)/AA(2%)的制备

按照上述制备 FC-2 的程序制备 FC-11，除了将 MeFBSEA/Pluronic 丙烯酸酯的重量比率调整到 38/60，并加入 2% 的 AA。

FC-12: MeFBSEA(30%)/ 甲基丙烯酸硬脂醇酯 (30%)/CW750A(30%)/AMPS (10%)的制备

按照上述制备 FC-1 的程序制备 FC-12，除了将 MeFBSEA/CW750A 的重量比率调整到 30/30，甲基丙烯酸硬脂醇酯/AMPS 按重量比 30/10 加入。

FC-13: MeFBSEMA(30%)/CW750A(70%)的制备

按照上述制备 FC-5 的程序制备 FC-13，除了将 MeFBSEMA/CW750A 的重量比率调整到 30/70，不加 AA。

FC-14: MeFBSEA(40%)/CW750A(51%)/AMPS(5%)/DMAEMA(4%)的制备

按照上述制备 FC-1 的程序制备 FC-14，除了将 MeFBSEA/CW750A/AMPS 的重量比例调整到 40/51/5，加入 4% 的 DMAEMA。

FC-15: MeFBSEA(50%)/CW750A(50%)的制备

按照上述制备 FC-3 的程序制备 FC-15，除了用 MeFBSEA 代替 MeFBSEMA，不加 AA，且 MeFBSEA 与 CW750A 的重量比为 50/50。

乳胶漆组合物的制备

实施例 1-16

将以下研磨物投入一个 1L 的夹套的不锈钢烧杯中: Joncryl (161.50 g)、丙二醇(31.45 g)、Drew(2.55 g)、Ti-Pure(170.00 g)、Supermite(134.51 g)、Novacite(75.23 g)和 Attagel(8.50 g)。然后开启冷却水,用配有 32mm Cowles 叶轮的高剪切 Cowles 混合器将所得混合物高速(11,000rpm)分散约 30 分钟。然后用 200rpm 的低剪切浆叶轮混合器代替高剪切 Cowles 混合器,然后加入以下调稀剂将混合物调稀: Joncryl(136.00 g)、去离子水(DI)(223.43 g)、Drew(0.85 g)、Acrysol(15.30 g)、Texanol(18.21 g)、Butyl Carbitol(9.37g)、氟化物添加剂(8.35 g, 预先在 Texanol 中以 10% 活性重量比混合)、Colortrend(4.56 g)和 Nuosept(1.28 g)。

比较实施例 C1-C5

表 1 和表 2 列出了比较实施例 C1 至 C5 的研磨物和调稀剂的组合物。按照用于制备上述实施例 1 至 16 中油漆组合物的一般程序制备比较实施例 C1 至 C5, 但加入了表 1 和表 2 中所列的合适量的材料。

表 1

比较实施例 C1-C5 的研磨物组分(克)

实施例	Joncryl	去离子水	Propylene Glycol	Drew	Ti-Pure	Supermite	Kaolin	Novacite	Attagel
C1	161.50	---	31.45	2.55	170.00	134.51	---	75.23	8.50
C2	297.50	79.73	31.45	2.55	170.00	----	263.53	75.23	----
C3	297.50	79.73	31.45	2.55	170.00	----	263.53	75.23	----
C4	234.17	----	31.45	2.55	170.00	267.12	----	75.23	8.50
C5	268.54	----	31.45	2.55	170.00	----	143.57	75.23	----

表 2

比较实施例 C1-C5 的调稀剂成分(克)

实施例	Joncryl	去离子水	Drew	Texanol	Butyl Carbitol	Color Trend	Nuosept	NH ₄ OH	Acrysol	FC
C1	136.00	223.43	0.85	15.48	9.37	4.56	1.28	1.50	15.30	----
C2	----	98.11	0.85	2.75	9.37	4.56	1.28	1.28	8.50	FC-2 21.24
C3	----	98.11	0.85	23.99	9.37	4.56	1.28	1.28	8.50	----
C4	63.33	177.20	0.85	23.99	9.37	4.56	1.28	1.28	11.90	----
C5	28.96	223.93	0.85	23.99	9.37	4.56	1.28	1.28	10.20	----

比较实施例 C6-C11

按照用于制备上述实施例 1 至 16 中油漆组合物的一般程序制备比较实施例 C6 至 C11，但使用了表 3 中所列的合适的氟化物添加剂。

表 3

比较实施例 C6-C11 中的氟化物添加剂

实施例	FC
C6	Zonyl
C7	FC-10
C8	FC-7
C9	FC-8
C10	FC-6
C11	FC-9

涂布方法和测试

用于污点去除测试的涂布方法

用手工涂布机以 6 密耳(0.15mm)的间隙涂在黑色擦洗测试面板上 (Form P121-10N; 16.5cm×43.2cm; 购自 Leneta Co., Mahwah, NJ) 制备乳胶漆样品。使所得乳胶漆涂料在环境温度和湿度下风干 7 天。

弄污/清洗测试方法

通过将 50 份羊毛脂(USP 无水物)、50 份矿脂、5 份碳黑、30 份粘性人造黄油和 10 份矿物油在 120°F (50°C)下高剪切混合约 15 分钟,从而制备“油脂污垢”。将所得油脂污垢用 3"(7.62cm)油漆滚筒涂敷到已涂布的测试面板上,放置 18-24 小时。用干净纸巾用力擦拭所得的污垢面板,除去尽可能多的油脂污垢。然后将面板(油漆面向上)固定到 Gardner Scrub Machine(购自 Gardner Laboratories, Bethesda, Maryland)上。将一块纤维素海绵用 5%DAWN™洗碟剂的去离子水溶液(购自 Procter & Gamble, Cincinnati, OH)饱和,挤压除去大部分洗碟剂溶液,将其安置在擦洗机器的刷握上。约 200ml DAWN™洗碟剂(5%的去离子水溶液)被涂敷到已涂漆的并已污染的擦洗测试面板表面。经过 17 次来回洗擦后停止洗擦,把测试面板移开,用去离子水漂洗,风干至少一小时。

残余污点测量

使用 Minolta CR200 色度计(购自 Minolta Corp, Osaka, Japan)以 D65 光源进行残余污点测量。测量洗擦测试面板的未污染部分(下式中以下标“u”表示)和洗擦测试面板的已污染部分(下式中以下标“s”表示)的 L^* 、 a^* 和 b^* 。使用下列公式计算残余污点 ΔE :

$$\Delta E = \sqrt{(L_u^* - L_s^*)^2 + (a_u^* - a_s^*)^2 + (b_u^* - b_s^*)^2}$$

这个 ΔE 值代表了在未污染面积和已染污面积之间的 $L^*a^*b^*$ 色空间的距离(参见,例如 Richard S. Hunter, THE MEASUREMENT OF APPEARANCE, Wiley-Interscience, pp.102-130,(1975))。它是用于测量人能感知的色彩差别的良好量度。 ΔE 值越小,表面越清洁。

静态接触角测试方法

将用于测试的油漆用 6 密耳(0.15mm)间隙的涂布机涂在标准 Leneta 洗擦测试面板上。在环境条件干燥 3 天后,从涂布区域上切下一个 0.5"(1cm)×2"(5cm)的细条。将所得细条放在测角仪(NRI C. A.

Goniometer, 型号 100-00-US, 由 Rame-Hart Inc, Mountain Lake, NJ 制造)的观察台上。将一个最小体积滴的试剂级别的十六烷从约 1/4"(6mm) 处落在已涂布的细条上(从一个配有 18 计量(gage)皮下注射针的 5ml 微量注射器中)。开启测角仪观察灯, 将液滴置于焦点下。调整观察台使零度参考线与液滴底部对准。旋转可活动的测角器线直到它与液滴的接触角重叠。从比例尺中读取接触角。在此测试中, 0 度角表示完全润湿, 角度增加代表疏油性更大(表面能小于十六烷的表面能)的表面。

表 4 列出了残余污点测量测试(ΔE)的结果和静态接触角值($^{\circ}$)。

表 4

实施例	描述	ΔE	静态接触角($^{\circ}$)
C1	无氟化物添加剂	13.35*	0
C2	高 PVC, 粘土 w/FC-2	8.80	42
C3	60%PVC, 粘土, 无氟化物添加剂	18.93	0
C4	60%PVC, CaCO_3 , 无氟化物添加剂	18.11	0
C5	52%PVC, 粘土, 无氟化物添加剂	15.34	0
C6	Zonyl	0.58	60
C7	FC-10	9.22	27
C8	FC-7	11.92	16
C9	FC-8	11.95	65
C10	FC-6	13.58	68
C11	FC-9	15.02	
1	FC-2/FC-3(75/25)	0.37	
2	FC-11	0.4	59
3	FC-3	0.4	
4	FC-5	0.4	

5	FC-3	0.44	56
6	FC-12	0.45	55
7	FC-4	0.54	43
8	FC-13	0.6	46
9	FC-1	0.66	57
10	FC-14	0.70	62
11	FC-15	0.89	56
12	FC-2	1.01	

*两次运行的平均值

列于表 4 的结果显示本发明的乳胶漆(实施例 1-12)的性能比不含氟化物添加剂的乳胶漆更好。此外,用全氟辛烷磺酸酯衍生物制备的乳胶漆组合物(比较实施例 C9 和 C11)并未展示与本发明使用全氟丁烷磺酸酯衍生物制备的乳胶漆组合物(实施例 1-12)一样好的 ΔE 值。

干燥条件测试

实施例 13-15

使用含有例如为实施例 12 制备的 FC-2 的油漆组合物按上述方法涂布三个样品面板。将实施例 15 的已涂布样品面板在流通空气烘箱中干燥 3 天。将实施例 16 的已涂布样品面板在环境条件下(约 22°C(72°F), 低于约 55%湿度)干燥 3 天。将实施例 17 的已涂布样品面板在控制温度 21°C(70°F)和相对湿度 70%下干燥 3 天。在所得样品上进行弄污/清洗测试,并测量残余污点。所得 ΔE 值列于表 5 中。

实施例 16-19

按上面 FC-2 的制备中所述制备氟化物添加剂,除了实施例 16 和 18 的反应温度设定点设为 90°C 而不是 80°C,实施例 17 和 19 的反应温度反应设定点设为 70°C 而不是 80°C。除了加入 0.1(w/v)%的氟化物添加剂代替 0.3(w/v)%之外,如实施例 12 所制备的油漆组合物被用于涂布所得样品,取代所述的经合适温度改性的氟化物添加剂。将每个已

涂布样品面板在给定的温度和相对湿度下干燥 3 天。对所得样品进行
 弄污/清洗测试，并测量残余污点。所得 ΔE 值列于表 5 中。

表 5

实施例	温度 °C (°F)	相对湿度 %	ΔE
13	52 (125)	< 10	4.29
14	约 22(72)	< 约 55	0.50
15	21(70)	70	0.16
16	22(72)	55	0.59
17	22(72)	55	0.24
18	21(70)	70	0.29
19	21(70)	70	0.25

列于表 5 的结果显示，与在较低温度和较高相对湿度下干燥的样品(实施例 14-19)相比，在极低的相对湿度和高温下干燥的本发明的乳胶漆组合物(实施例 13)展示了较弱的清洗能力(也就是较高的 ΔE 值)。

用于化学分析的电子光谱学(ESCA)

ESCA 测试方法

用 Surface Science SSX-100 仪(以前购自 Surface Science, Mountain View, CA)进行 ESCA 测量。该装置使用非单色 Al x-射线源激发光电子。在与样品表面成 35° 起飞角处检测发射的光电子。获得光谱，对主峰面积积分并运用合适的灵敏系数确定表面组合物。典型的氟检测水平为 1-2 原子百分比。为确定表面下的氟浓度，用配有 FCS 低温切片机的 Ultra Cut-T (购自 Mager Scientific, Dexter, MI)将样品切片。低温切片机每次切开 1 μ m 的涂漆表面。

实施例 20

把按照实施例 12 制备的油漆涂敷到玻璃显微镜载玻片，在环境温度和相对湿度下干燥。切片号#表示从“已涂漆”初始表面上被切下的

连续的 $1\ \mu\text{m}$ 切片的编号。使用 ESCA 测试方法检验已涂漆初始表面和切片 9、16、20 和 25 中的氟水平。结果列于表 6 中。

表 6

切片号 #	氟(原子百分比)
已涂漆的初始表面	18
9	不能检测到
16	不能检测到
20	不能检测到
25	不能检测到

表 6 中的数据显示，氟化物添加剂的大多数已经移动到干燥油漆涂料的表面。

在不背离本发明的范围和精神的情况下，对本领域的技术人员来说，本发明的各种修改和替换会变得显而易见。