

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480041043.9

[51] Int. Cl.

C09D 125/14 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

C09D 135/06 (2006.01)

[43] 公开日 2007年1月31日

[11] 公开号 CN 1906257A

[22] 申请日 2004.11.29

[21] 申请号 200480041043.9

[30] 优先权

[32] 2003.12.30 [33] US [31] 10/748,095

[86] 国际申请 PCT/US2004/039838 2004.11.29

[87] 国际公布 WO2005/066295 英 2005.7.21

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.27

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 亚松·T·彼得林

帕特里西亚·M·萨武

[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 郇春艳 郭国清

权利要求书 7 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

乳胶漆组合物和涂层

[57] 摘要

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 0.01 (w/v) % 的含氟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，(2) 至少一个聚氧化亚烷基嵌段，其包括至少一个(a) 亚烷基氧部分或(b) 被羧酸酯部分中断的亚烷基，例如，己内酯丙烯酸酯，和(3) 至少一个增加水溶性的基团。本发明还公开了用这种组合物提供漆涂层的方法。

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)至少约 0.01(w/v)%的含氟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，(2)至少一个聚氧化亚烷基嵌段，其包括至少一个(a)亚烷基氧部分或(b)被羧酸酯部分中断的亚烷基，和(3)至少一个增加水溶性的极性基团；

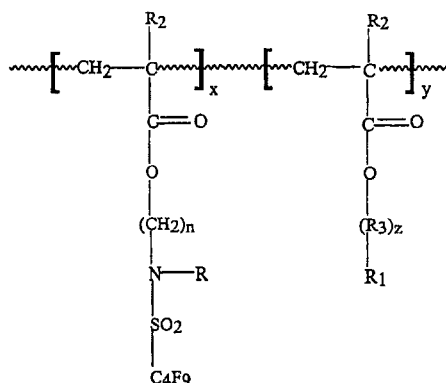
其中基于所述含氟丙烯酸聚合物的总重量，所述含氟丙烯酸聚合物添加剂包括约 5 至约 30wt%的碳键合的氟，且所述乳胶漆组合物中颜料的体积浓度为至少 20%，并等于或大于其临界颜料体积浓度。

2. 如权利要求 1 的漆组合物，其中所述全氟烷基部分为九氟丁烷亚磺酰氨基。

3. 如权利要求 1 的漆组合物，其中多个所述全氟烷基部分各自通过聚合链与至少一个所述聚氧化亚烷基嵌段相连。

4. 如权利要求 1 的漆组合物，其中所述亚烷基氧部分选自亚乙基氧部分和亚丙基氧部分。

5. 如权利要求 1 的漆组合物，其中所述的含氟丙烯酸聚合物添加剂选自下式代表的那些物质：



其中：

~~~~~代表在可聚合链或聚合物链中的键；

R、R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 各自独立地为氢或含 1 至 4 个碳原子的烷基；

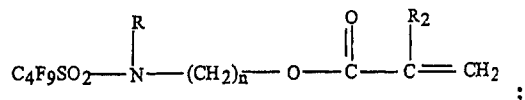
R<sub>3</sub> 为至少一个或多个直链或支链的亚烷基氧基团，连接在一起并含有 2 至 6 个碳原子，或含 12 至 20 个碳原子的直链或支链亚烷基；

n 为 2 至 10 的整数；和

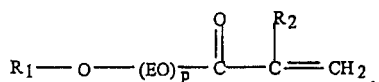
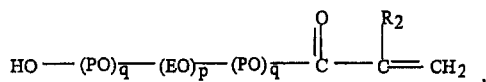
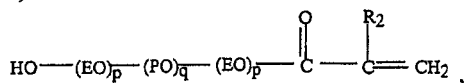
x、y 和 z 是至少为 1 的整数。

6. 如权利要求 1 的漆组合物，其中所述的含氟丙烯酸聚合物添加剂包括以下物质的反应产物：

(i) 下式代表的化合物：

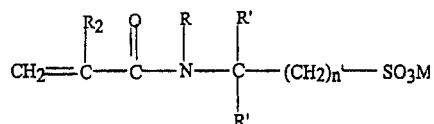


(ii) 选自以下的化合物



及其混合物；和

(iii) 下式代表的化合物：



其中：

R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R'为氢或含 1 至 4 个碳原子的烷基，

n 为 2 至约 10 的整数，

EO 为亚乙基氧部分，

PO 为亚丙基氧部分，

p 为 1 至约 130 的整数，

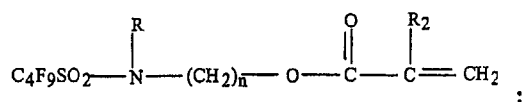
q 为 0 至约 55 的整数，

n' 为 1 至约 10 的整数，和

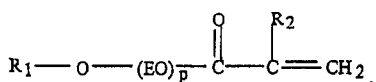
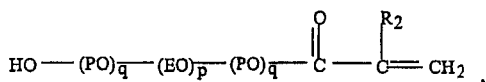
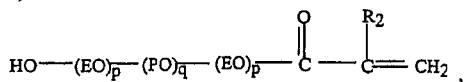
M 为氢或阳离子。

7. 如权利要求 1 的漆组合物，其中所述的含氟丙烯酸聚合物添加剂包括以下物质的反应产物：

(i) 下式代表的化合物：

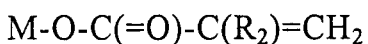


(ii) 选自以下的化合物



及其混合物；和

(iii) 下式代表的化合物：



其中：

R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和 R'独立地为氢或含 1 至 4 个碳原子的烷基，

n 为 2 至约 10 的整数，

EO 为亚乙基氧部分，

PO 为亚丙基氧部分，

p 为 1 至约 130 的整数，

q 为 0 至约 55 的整数，和

M 为 H、钾、钠、铵或质子化的叔胺。

8. 如权利要求 1 的漆组合物，其中所述的共聚单元包括至少 40 摩尔%的源自苯乙烯、甲基苯乙烯或其组合的单元，和至少 10 摩尔%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。

9. 如权利要求 1 的漆组合物，其中所述聚合物的玻璃化转变温度在 21°C 至 95°C 之间。

10. 如权利要求 1 的漆组合物，其中所述盖底颜料的折射率大于约 1.8。

11. 如权利要求 1 的漆组合物，其中所述增稠剂为缔合型增稠剂。

12. 如权利要求 1 的漆组合物，其中所述乳胶漆还包括碳酸钙功能性增补剂。

13. 如权利要求 1 的漆组合物，其中所述乳胶漆还包括聚结溶剂。

14. 一种制品，其中所述制品的至少一个表面的一部分用权利要求 1 所述的漆组合物涂覆。

15. 一种使乳胶漆涂层具有耐斑和耐污性能的方法，包括以下步骤：

(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%，并等于或大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 0.01(w/v)%的含氟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

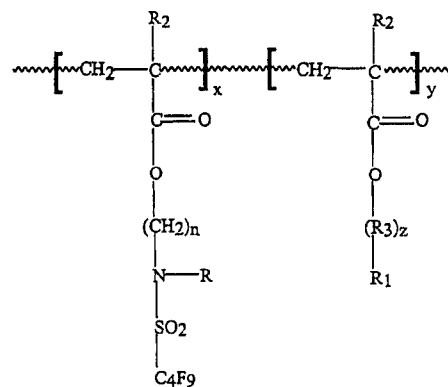
亚磺酰氨基、十一氟戊烷亚磺酰氨基、十三氟己烷亚磺酰氨基部分中的至少一个全氟烷基部分，(2)至少一个聚氧化亚烷基嵌段，其包括至少一个(a)亚烷基氧部分或(b)被羧酸酯部分中断的亚烷基，和(3)至少一个增加水溶性的极性基团；其中基于所述含氟丙烯酸聚合物的总重量，所述含氟丙烯酸聚合物包括约 5 至约 30wt%的碳键合的氟；

(c)将(b)所得的组合物涂覆在基底表面上；和

(d)使所得的组合物干燥，从而在所述基底表面上形成具有富氟表面的涂层。

16. 如权利要求 15 的方法，其中所述聚合物的玻璃化转变温度在 21°C 至 95°C 之间。

17. 如权利要求 15 的方法，其中所述的含氟丙烯酸聚合物添加剂选自下式代表的那些物质：



其中：

~~~~~代表在可聚合链或聚合物链中的键；

R、R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 为各自独立地为氢或含 1 至 4 个碳原子的烷基；

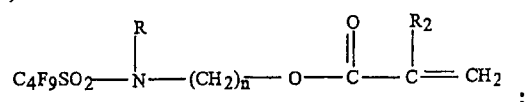
R<sub>3</sub> 为至少一个或多个直链或支链的亚烷基-氧基团，连接在一起并含有 2 至 6 个碳原子，或含 12 至 20 个碳原子的直链或支链亚烷基；

n 为 2 至 10 的整数；和

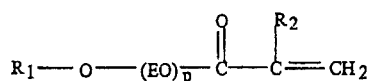
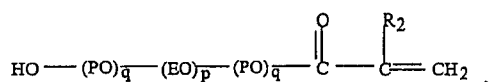
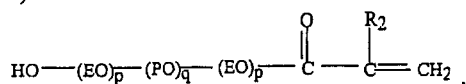
x、y 和 z 是至少为 1 的整数。

18. 如权利要求 15 的方法，其中所述的含氟丙烯酸聚合物添加剂包括以下物质的反应产物：

(i) 下式代表的化合物:

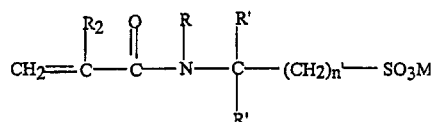


(ii) 选自以下的化合物



及其混合物; 和

(iii) 下式代表的化合物:



其中:

R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R'为氢或含1至4个碳原子的烷基,

n为2至约10的整数,

EO为亚乙基氧部分,

PO为亚丙基氧部分,

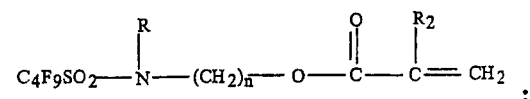
p为1至约128的整数,

q为0至约55的整数, 和

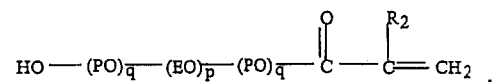
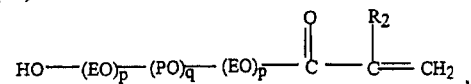
n'为1至约10的整数。

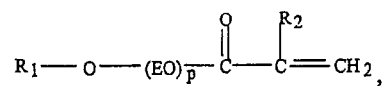
19. 如权利要求15的方法, 其中所述的含氟丙烯酸聚合物添加剂包括以下物质的反应产物:

(i) 下式代表的化合物:



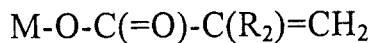
(ii) 选自以下的化合物





及其混合物；和

(iii) 下式代表的化合物：



其中：

R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R'独立地为氢或含1至4个碳原子的烷基，

n为2至约10的整数，

EO为亚乙基氧部分，

PO为亚丙基氧部分，

p为1至约130的整数，

q为0至约55的整数，和

M为H、钾、钠、铵或质子化的叔胺。

## 乳胶漆组合物和涂层

### 发明领域

本发明涉及一种包括短链含氟化合物的乳胶漆组合物和涂层，并涉及使乳胶漆具有改善的耐斑和耐污性能的方法。

### 发明背景

因为乳胶漆具有改善的安全性、低毒性和低挥发性有机物含量，所以它们经常比溶剂基油漆优选使用。然而，乳胶漆，特别是无光乳胶漆通常具有差的耐斑和耐污性能。因为它们的高度多孔性和粗糙的表面纹理，无光乳胶漆倾向于吸收污物。渗透型污物如油墨、软饮料、酒类和其他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、粉尘和其他微粒物质会被吸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耐斑和耐污性能及由此带来的改善的易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，已被用于使乳胶漆具有改善的耐斑和耐污性能。然而，消费者期望可提供更好耐斑和耐污性能及由此带来改善的可清洁性的无光乳胶漆。

PCT 申请 US03/14831 公开了使用少量短链含氟化合物使乳胶漆具有改善的耐斑和耐污性能，其中所述乳胶漆其颜料体积浓度至少为 20%，并小于其临界颜料体积浓度。

### 发明概述

鉴于如上所述，我们认识到有这样的需求，既要改善乳胶漆、尤其是无光乳胶漆的耐斑和耐污性能，而不减损油漆的其他所需特性，

如改善的安全性和最小化的环境影响。

简言之，在一方面，本发明提供一种具有改善的耐斑和耐污性能及由此带来的可清洁性改善的乳胶漆组合物和涂层(用于本发明时，术语“涂层”是指已涂覆于基质且干燥后的乳胶漆组合物)。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)%的含氟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，(2)至少一个聚氧化亚烷基嵌段，其包括至少一个(a)亚烷基氧部分或(b)被羧酸酯部分中断的亚烷基，例如，己内酯丙烯酸酯，和(3)至少一个增加水溶性的极性基团；

其中基于所述含氟丙烯酸聚合物的总重量，所述含氟丙烯酸聚合物包括约 5 至约 30wt%的碳键合(即以共价键结合)的氟，且所述乳胶漆组合物中的颜料体积浓度为至少 20%，并等于或大于其临界颜料体积浓度。

在其他方面，本发明还提供一种具有至少一个表面涂有本发明漆组合物的制品，并提供使乳胶漆具有耐斑和耐污性能的方法。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%，并等于或大于其

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)%的含氟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，(2)至少一个聚氧化亚烷基嵌段，其包括至少一个(a)亚烷基氧部分或(b)被羧酸酯部分中断的亚烷基，例如，己内酯丙烯酸酯，和(3)至少一个增加水溶性的极性基团；

其中基于所述含氟丙烯酸聚合物的总重量，所述含氟丙烯酸聚合物包括约 5 至约 30wt%的碳键合的氟；

(c)将(b)所得的组合物涂覆在基底表面上；和

(d)使所得的组合物干燥，从而在所述基底表面上形成具有富氟表面的涂层。用于本发明时，“富氟表面”指表面比主体内部含更多氟的涂层的表面。

#### 说明性实施方案详述

已发现本发明的含氟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，可以使本发明的乳胶漆组合物具有改善的耐斑和耐污性能和排斥性。令人惊讶的是，这些含氟丙烯酸聚合物与具有较长全氟烷基链段的含氟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耐斑和耐污性能和排斥性。

根据现有技术，预期在赋予耐斑和耐污性和排斥性方面，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，优选具有较长含氟化合物链的那些(例如美国专利 2,803,615(Ahlbrecht 等人)中的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 和美国专利 3,787,351(Olson)中的 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)。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，增加烃链的链长会降低临界胶束浓度(也就是为获得所需的表面改性所需的最少表面活性剂)(参见，例如 AMPHOTERIC

SURFACTANTS, 由 Eric G. Lomax 编辑, Marcel Dekker Inc. (1996);  
ORGANOFLUORINE 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。现有技术表明, 只有当全氟羧酸的七个最外层碳原子被完全氟化后, 表面上各种液体的表面能才会接近全氟脂肪酸单层的表面能, 而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 的含氟丙烯酸聚合物也是如此。即, 预期聚合物的表面能将 与氟化单体的链长度紧密关联。然而, 本发明的含氟丙烯酸聚合物与 具有较长全氟烷基链段的含氟丙烯酸聚合物相比, 前者可以提供相当的、 在一些情况下更好的耐斑和耐污性能以及排斥性。

使用短链全氟烷基磺酰氟如 PBSF 制备用于油漆添加剂的起始中 间体比使用 POSF 显著有利, 由于它们有较高的收率, 所以可以较低 的单位重量成本生产得到(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 ORGANOFLUORINE 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能力。

此外, 已有报道, 某些含全氟辛基的化合物在活的生物体内可能 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, 前者具有低毒性和低的生物积聚。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, 更能有效 地从体内消除(参见例如 WO 01/30873)。因而, 本发明组合物满足了本 领域的需求: 因为乳胶漆既有改善的耐斑和耐污性能, 同时又保持了

油漆其他所需要的特性。

现在发现，将增加水溶性的极性基团结合到含氟丙烯酸聚合物添加剂上，那么所得的添加剂将令人惊讶地改善漆的耐斑和耐污性能，尤其是对于颜料体积浓度等于或大于漆的临界颜料体积浓度的油漆。因此，本发明通过利用现有技术中被认为质量较差油漆而改善了耐斑和耐污性能。

### 油漆组合物

#### 粘合聚合物

用作本发明乳胶漆成分(a)的聚合物，“粘合性聚合物”，是共聚单体混合物的共聚合产物，共聚单体包括选自苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基或其组合的单体。优选共聚单体包括(更优选基本上由如下物质组成)至少 40 摩尔%的选自苯乙烯、甲基苯乙烯或其组合的单体和至少 10 摩尔%的一种或多种选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及丙烯腈的单体。优选地，丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯含有 4~16 个碳原子，例如，丙烯酸 2-乙基己酯和甲基丙烯酸甲酯。优选的是按比例使用单体，使得最终聚合物其玻璃化转变温度(Tg)大于 21°C 且小于 95°C。聚合物优选重均分子量至少为 100,000。

优选地，粘合性聚合物包括衍生于丙烯酸 2-乙基己酯的共聚单元。更优选地，粘合性聚合物包括聚合单元，其包含 50~70 摩尔%的衍生于苯乙烯、甲基苯乙烯或其组合的单元；10~30 摩尔%的衍生于丙烯酸 2-乙基己酯的单元；及 10~30 摩尔%的衍生于甲基丙烯酸酯、丙烯腈或其组合的单元。

适当粘合性聚合物的示例性实例包括一种共聚物，其共聚单元衍生于约 49 摩尔%的苯乙烯，11 摩尔%的 $\alpha$ -甲基苯乙烯，22 摩尔%的丙烯酸 2-乙基己酯，及 18 摩尔%的甲基丙烯酸甲酯，Tg 约 45°C (从 ICI Americas, Inc., Bridgewater, NJ 得到的 Neocryl™ XA-6037 聚合物乳

液); 一种共聚物, 其共聚单元衍生于约 51 摩尔%的苯乙烯, 12 摩尔%的 $\alpha$ -甲基苯乙烯, 17 摩尔%的丙烯酸 2-乙基己酯, 及 19 摩尔%的甲基丙烯酸甲酯, 其 Tg 约 44°C (从 S.C. Johnson & Sons, Racine, WI 得到的 Joncryl™ 537 的聚合物乳液); 及一种三聚物, 其共聚单元衍生于约 54 摩尔%的苯乙烯, 23 摩尔%的丙烯酸 2-乙基己酯, 及 23 摩尔%的丙烯腈, 其 Tg 约 44°C (从 B.F. Goodrich Co.得到的 Carboset™ XPD-1468 聚合物乳液)。优选地, 粘合性聚合物是 Joncryl™ 537。

### 盖底颜料

本发明的乳胶漆包括盖底颜料, 其使漆的“遮盖力”或覆盖度更好。优选地, 盖底颜料其折射率高于约 1.8。

适合的盖底颜料包括白色乳浊化盖底颜料和着色的有机和无机颜料。适当白色乳浊化盖底颜料的代表性实例包括金红石和锐钛型二氧化钛, 锌钡白, 硫化锌, 钛酸铅, 氧化铋, 氧化锆, 硫化钡, 铅白, 氧化锌, 含铅氧化锌等及其混合物。优选的白色有机盖底颜料是金红石型二氧化钛。更优选的平均粒度约为 0.2~0.4 微米的金红石型二氧化钛。着色有机颜料的实例是酞菁蓝和汉撒黄。着色无机颜料的实例是氧化铁红, 氧化棕, 赭石, 及棕土。

### 增稠剂

最常用的乳胶漆含有增稠剂, 以改进漆的流变学性能, 从而确保良好扩散、处理及应用特性。本发明的乳胶漆包括非纤维素增稠剂(优选地, 缔合型增稠剂; 更优选地, 聚氨酯缔合型增稠剂)。

缔合型增稠剂, 例如, 疏水性改性的碱可溶胀的丙烯酸共聚物和疏水性改性的聚氨酯共聚物, 通常使乳液漆与常规增稠剂(例如, 纤维质增稠剂)相比更具有牛顿流变性。适当缔合型增稠剂的代表性实施例包括聚丙烯酸(例如可从 Rohm & Haas Co., Philadelphia, PA 以 Acrysol™ RM-825 和 QR-708 Rheology Modifier 得到)及活化的绿坡缕

石(可从 Engelhard, Iselin, NJ 以 Attagel™ 40 得到)。

### 含氟化合物添加剂

本发明的乳胶漆包括至少约 0.01(w/v)%的含氟丙烯酸聚合物添加剂(“含氟化合物添加剂”),它可以给本发明的漆组合物提供改善的耐斑和耐污性能。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和十三氟己烷亚磺酰氨基部分中的至少一个全氟烷基部分,

(2)至少一个聚氧化亚烷基嵌段,其包括至少一个(a)亚烷基氧部分或(b)被羧酸酯部分中断的亚烷基,例如,己内酯丙烯酸酯,和

(3)至少一个增加水溶性的极性基团。

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聚合物链与至少一个聚氧化亚烷基嵌段相连。聚氧化亚烷基嵌段包括至少一个亚烷基氧部分。亚烷基氧部分通常含 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)。优选的亚烷基氧部分包括,例如亚乙基氧部分和亚丙基氧部分。亚丙基氧部分可以是支链或直链的。

当亚乙基氧部分和亚丙基氧部分连接在一起时,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聚氧乙烯嵌段上。聚氧乙烯或聚氧丙烯的其他嵌段也可无规排列。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 个亚丙基氧部分的中心嵌段，以及连在中心嵌段的每侧上各自含约 5 至约 130 个亚乙基氧部分的嵌段。其他特别有用的嵌段共聚物包括那些包括含约 15 至 165 个亚乙基氧部分的中心嵌段以及连在中心嵌段的每侧上各自含约 5 至约 25 个亚丙基氧部分的嵌段。

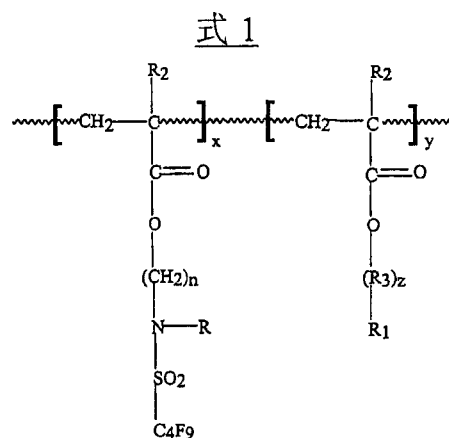
其他优选的亚烷基氧部分是那些源自分子量为约 200 至约 10,000 的聚乙二醇的亚烷基氧部分。适用于本发明的市售聚乙二醇包括例如 Carbowax™(可购自 Union Carbide)。

含氟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与聚氧化亚烷基部分共聚合，形成表面活性试剂。因而，用于本发明漆组合物的含氟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亚烷基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，或通过链转移剂来控制。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分别是公知的(参见例如美国专利 3,787,351 (Olson)和 2,803,615 (Ahlbrecht 等人))。

聚亚烷基氧丙烯酸酯可以由市售羟基聚醚或聚氧化亚烷基羟基化合物如 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，聚亚烷基氧二丙烯酸酯可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。

上述的含氟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、钙或镁等)或氨基阳离子，例如铵或质子化的叔胺(例如 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^{\oplus}\text{HCH}_3$ )。

可用于本发明漆组合物的含氟添加剂包括那些可用下式表示的物质：



其中~~~~~代表在可聚合链或聚合物链中的键；R、 $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 各自独立地为氢或含1至4个碳原子的烷基； $\text{R}_3$ 为至少一个或多个直链或支链的亚烷基氧，连接在一起并含有2至6个碳原子，或含12至20个碳原子的直链或支链亚烷基；n为2至10的整数；x、y和z是至少为1的整数。

式1的优选含氟添加剂包括那些其中R、 $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 各自独立地为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 $\text{R}_3$ 为聚亚烷基氧的物质，该聚亚烷基氧选自式A或式B代表的那些基团：

式 A



式 B



其中EO为亚乙基氧部分，PO为亚丙基氧部分，p为1至约165

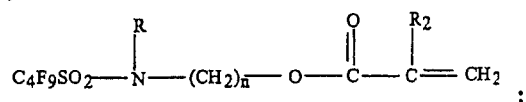
的整数，以及  $q$  为 0 至约 55 的整数。

优选地，当  $R_3$  为式 A 的聚亚烷基氧时， $p$  为约 5 至约 130 的整数，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。

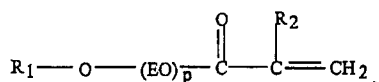
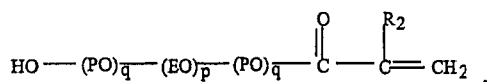
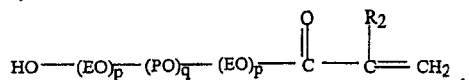
优选地，当  $R_3$  为式 B 的聚亚烷基氧时， $q$  为约 5 至约 25 的整数， $p$  为约 10 至约 165 的整数。

可用于本发明漆组合物的含氟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：

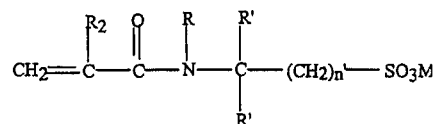


(ii) 选自以下的化合物



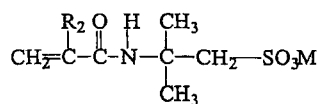
及其混合物；和

(iii) 下式代表的化合物：



其中  $R$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R'$  为氢或含 1 至 4 个碳原子的烷基，EO 为亚乙烯氧部分，PO 为亚丙基氧部分， $p$  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：

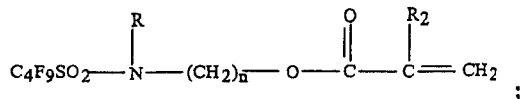


其中 R<sub>2</sub> 为氢或甲基，M 为氢、钾、铵、锂或质子化的叔胺。

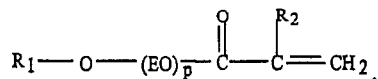
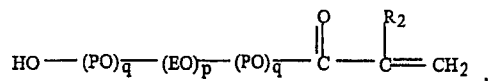
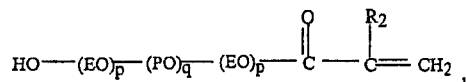
在特别有用的实施方案中，含氟添加剂包括(i)、(ii)、(iii)和(iv)的反应产物，其中(iv)为由式 A-O-C(=O)C(R<sub>2</sub>)=CH<sub>2</sub> 代表的化合物；其中 A 为含胺的基团或含 12 至 20 个碳原子的烷基。

可用于本发明漆组合物的含氟添加剂还包括以下物质的反应产物：

(i) 下式代表的化合物：

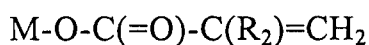


(ii) 选自以下的化合物



及其混合物；和

(iii) 下式代表的化合物：

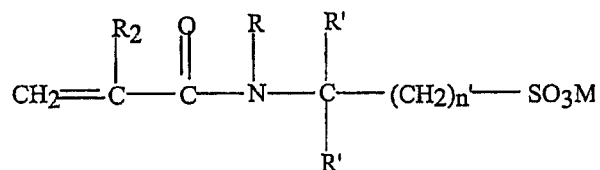


其中 R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R' 独立地为氢或含 1 至 4 个碳原子的烷基，n 为 2 至约 10 的整数，EO 为亚乙基氧部分，PO 为亚丙基氧部分，p 为 1 至约 130 的整数，q 为 0 至约 55 的整数，M 为氢、钾、钠、铵或质子化的叔胺。优选 M 为 H 或铵。

在特别有用的实施方案中，含氟添加剂包括(i)、(ii)、(iii)和(iv)的反应产物，其中(iv)为由式 A-O-C(=O)C(R<sub>2</sub>)=CH<sub>2</sub> 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。

在一些实施方案中，添加剂可含有被羧酸酯部分中断的亚烷基，例如，己内酯丙烯酸酯，代替上述聚氧化亚烷基嵌段物质，或与其组合。例如，从 Sartomer 得到的 SR495，己内酯丙烯酸酯，具有下式  $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ，并可用于本发明中。

用于本发明漆组合物的含氟化合物添加剂还含有至少一个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。优选的阴离子型基团包括但不限于磺酸盐(例如 $-\text{SO}_3\text{M}$ )、硫酸盐(例如 $-\text{OSO}_3\text{M}$ )和羧酸盐(例如 $-\text{C}(\text{O})\text{OM}$ )，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、钙或镁等)或氨基阳离子，例如铵或质子化的叔胺(例如 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{HCH}_3$ )。磺酸盐极性基团以包括聚丙烯酸酯和聚丙烯酰胺的低聚物或聚合物形式使用。本发明中特别有用的单体或低聚物是下式的聚丙烯酰胺磺酸盐：



其中  $\text{R}_2$  和 R 按如上所定义的；

$\text{R}'$  为氢或含 1 至 4 个碳原子的烷基，特别是甲基；

$n'$  为 1 至 10 的整数，和

M 为氢、金属阳离子或质子化的叔胺。

优选的阴离子基团是 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMPS)或其钾盐。

代表性有用的阳离子增加水溶性的基团包括例如铵或季铵盐。提供阳离子增加水溶性基团的优选单体包括甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯，丙烯酸二甲基氨基乙基酯等。例如，表面活性剂可被制成下式  $\text{A}-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R}_2)=\text{CH}_2$  的化合物，其中 A 是含胺的基团。

在纯形式下，可用于本发明漆组合物的含氟化合物添加剂为典型

的粘性液体或玻璃状固体。它们在极性合成树脂组合物中是可溶的，基于含氟化合物添加剂的总重量，该含氟化合物添加剂含有约 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 0.01(w/v)%的含氟化合物添加剂，通常为高达约 3(w/v)%的添加剂。通常，从优化性能与成本的平衡考虑，优选的范围约 0.2 至约 0.3(w/v)%。可以使用更多的含氟化合物添加剂(高达约 10(w/v)%)，但使用高浓度在某种程度上通常受成本限制。

### 其他成分

通过粘合性聚合物的聚结形成乳胶漆薄膜，以在环境漆应用温度下形成粘合性基质，从而形成坚硬且无缝的薄膜。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含聚结溶剂。适当聚结溶剂的代表性实例包括 2-苯氧基乙醇，二甘醇丁基醚，邻苯二甲酸二丁酯，二甘醇，单异丁酸 2,2,4-三甲基-1,1,3-戊二醇酯及其组合。优选地，聚结溶剂是二甘醇丁基醚(丁基卡必醇)(可从 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI 得到)或单异丁酸 2,2,4-三甲基-1,1,3-戊二醇酯(可从 Eastman Chemical Co., Kingsport, TN 以 Texanol<sup>TM</sup> 得到)或其组合。

聚结溶剂优选用量为每升乳胶漆约 12~60 克(优选约 40 克)聚结溶剂，或按漆中聚合物固体计约 20~30 重量%。

漆也可被制成具有所需的光泽或光亮度。漆光泽度使用 ASTM 测试方法 D523 “Standard Test Method for Specular Gloss”确定。该测试方法的光泽度等级通过将样品的反射率(从与垂直方向成角度为 20°、60° 或 85°时进行测量)与抛光的玻璃标准对比得到。20°的光泽度数据描述光泽度“深度”，并通常仅用于描述光泽度或半光泽度漆。60°的光泽度数据用于描述最好的漆，除了完全无光泽的漆。85°的光泽度数据描述

无光泽、略有光泽、缎光漆的“光泽”。

通常，漆按其光泽度值分类。例如，Master Paint Institute (MPI) 将漆分类如下：

| 漆类型    | 20°光泽度 | 60°光泽度 | 85°光泽度 |
|--------|--------|--------|--------|
| 光泽度    | 20-90  | 70-85+ | --     |
| 半光泽度   | 5-45   | 35-75  | --     |
| 缎光泽    | --     | 20-35  | 最小 35  |
| 略有光泽   | --     | 10-25  | 10-35  |
| 无光泽/乌光 | --     | 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，因此通常被认为是略有光泽或无光泽漆。

无光泽漆可使用各种方法制备。一种方法是提高漆颜料的体积浓度(即漆中所有颜料与总不挥发性物质的体积比) (PVC)至高于其临界颜料体积浓度(CPVC)。在 CPVC 时，漆的许多物理和光学性能发生突变，漆从半光泽漆变成无光泽漆。通常，与低 PVC 无光泽漆相比，高 PVC 无光泽漆耐用性较差，而其他相等，因为这些无光泽漆每单位颜料的粘合剂较少。

可选择地，可通过加入无光泽试剂(即可降低漆薄膜光泽度的材料)来制备无光泽漆。无光泽试剂向表面引入微粗糙度，从而使光以漫散方式反射，而降低明显的光泽度。后一种方法通常可制得更好的漆膜。

因此，本发明的无光泽漆其 PVC 至少为 20%且小于其 CPVC，但优选含有无光泽试剂。优选地，PVC 低于约 54%；更优选地，低于约 52%。适合的无光泽试剂包括各类二氧化硅，例如，Novacite™ Silica(可从 Malvern Minerals, Hot Springs National Park, AR 得到)。

本发明的漆还可包括漆中使用的常规材料，例如，增塑剂，消泡剂，颜料增补剂，pH调节剂，着色颜料，及杀菌剂。这些常用成分列于，例如，TECHNOLOGY OF PAINTS, VARNISHES AND LACQUERS, C.R. Martens, R.E. Kreiger Publishing Co., p. 515 (1974)。

漆通常可用“功能性增补剂”来制备，以增加覆盖度、降低成本、得到耐用性、改变外观、控制流变性及影响其他所需性能。功能性增补剂的实例包括，例如，硫酸钡，碳酸钙，粘土，石膏，二氧化硅，及云母。

对于内部无光泽漆最常用的功能性增补剂是粘土。粘土使其具有所需要的多种性能。廉价的烧结粘土例如可用于控制低剪切粘度，并具有大的内表面积，这有助于“干盖底”。但是，这种表面积也用于吸收污物。

由于易于吸收污物，优选仅需要少量烧结粘土用在本发明的漆中来控制流变性，例如，通常小于总增补剂颜料的约一半，或根本不用。用于本发明漆中的优选增补剂是碳酸钙；最优选的是超细研磨碳酸钙，例如，Opacimite<sup>TM</sup> (可从 ECC International, Sylacauga, AL 得到)，Supermite<sup>TM</sup> (可从 Imerys, Roswell, GA 得到)，或粒度约 1.0~1.2 微米的其他碳酸钙。超细碳酸钙有助隔开二氧化钛以进行最好的盖底(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)。

### 制备漆组合物

本发明的乳胶漆可使用常规技术制备。例如，一些漆成分通常在高剪切下混合在一起，形成通常被漆配方设计师称为“研磨物”的混合物。这种混合物与泥浆的稠度相似，这对于在高剪切搅拌器中有效地分散成分是需要。在制备研磨物中，高剪切能量用于分开凝集的颜

料颗粒。

研磨物中没有包括的成分通常称为“稀释物”。稀释物通常远远低于研磨物的粘度，并通常用于稀释研磨物以得到具有适度稠性的最终漆。研磨物与稀释物的最终混合通常用低剪切混合进行。

大部分聚合物乳胶不是剪切稳定的，因此不能用作研磨物成分。将剪切不稳定的乳胶加到研磨物中通常使乳胶凝集，产生块状漆，而没有成膜能力或成膜能力较小。因此，通常通过在稀释物中加入乳胶聚合物来制备漆。

然而，本发明优选的漆含有通常剪切稳定的乳胶聚合物。因此，本发明的乳胶漆可通过将一些或所有的乳胶聚合物加到研磨物中来制备。优选地，将至少一些乳胶聚合物放在研磨物中。

#### 具有耐斑和耐污性能的方法

上述含氟丙烯酸聚合物添加剂可用于使乳胶漆组合物具有改进的耐斑和耐污性能，乳胶漆组合物其颜料体积浓度至少为 20%，并等于或大于其临界颜料体积浓度，包括

(a)具有共聚单元的聚合物，该共聚单元包括衍生于苯乙烯、甲基苯乙烯，乙烯基或其组合的单元及衍生于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，及

(c)非纤维素增稠剂。

优选地，聚合物共聚单元包括至少 10 摩尔%的衍生于苯乙烯、甲基苯乙烯或其组合的单元及至少 10 摩尔%的衍生于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。具有改善的耐斑和耐污性能的乳胶漆涂层可以通过如下步骤获得：提供这种乳胶漆组合物，加入至少 0.05(w/v)%的含氟丙烯酸聚合物添加剂，把所得组合物涂覆

在基底表面上，使所得组合物干燥，从而在基底表面形成具有富氟表面的涂层。

含氟化合物添加剂可在其配制过程中或配制后的任何时间加到乳胶漆组合物中(例如，在研磨物或稀释物中或已混合所有其他成分后)。优选地，含氟化合物添加剂在稀释过程中加入。

得到的乳胶漆组合物可涂覆到各种基底表面上，例如建筑物表面，如墙壁和天花板，物品如家具和盒子，或通常涂漆的任何其他表面。

得到的组合物应能以任何方式干燥，从而使含氟化合物添加剂迁移到涂层表面以干燥，从而得到的干燥涂层具有富含氟的表面。优选地，通常在室内温度(约 10°C (50°F)至约 40°C (100°F))和湿度(相对湿度约 20%~约 90%)条件下，使组合物在基底表面上干燥。

### 实施例

本发明将由下面的说明性实施例进一步阐明，但不用于限制本发明。

术语表

| 描述符            | 描述、结构和/或通式   | 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       |
| Attagel        | ATTAGEL™ 40; 活化绿坡缕石  | Engelhard, Iselin, NJ                     |
| Butyl Carbitol | 二甘醇丁基醚   | Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI              |
| Colortrend     | Raw Umber 888-2009; 与水预混(1:10)                                       | Degussa, Philadelphia, PA                 |
| Drew           | DREWPLUS™ L-475  | Ashland Specialty Chemical Co, Dublin, OH |
| HEA            | 丙烯酸羟乙酯;<br>HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(O)CH=CH <sub>2</sub> | Sigma-Aldrich                             |
| Joncryl        | JONCRYL™ 537   | Johnson Polymer, Inc, Sturtevant, WI      |

|                    |   |   |
|--------------------|---|---|
| "LUPEROX<br>26M50" | 叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯  | Atofina Canada,<br>Ontario, Canada                    |
| Kaolin             | KAOPLATE™粘土   | Thiele Kaolin Co.,<br>Sandersville, GA                |
| MeFBSEA            | $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$   | 见下面的制备 1  |
| Novacite           | NOVACITE™ 1250; 二氧化硅  | Malvern Minerals, Hot<br>Springs National Park,<br>AR |
| Nuosept            | NUOSEPT™ 95; 杀菌剂  | Degussa, Philadelphia,<br>PA                          |
| "PLURONIC"         | PLURONIC™ 丙烯酸酯<br>$HO(CH_2CH_2O)_{11}[CH(CH_3)CH_2O]_{21}(CH_2C$<br>$H_2O)_{11}C(O)CH=CH_2$ | 美国专利 3,787,351<br>(Olson, 实施例 1)                      |
| Propylene Glycol   | $CH_3CHOHCH_2OH$  | Sigma-Aldrich,<br>Milwaukee, WI                       |
| Supermite          | SUPERMITE™; $CaCO_3$  | Imerys, Roswell, GA                                   |
| Texanol            | TEXANOL™ 酯醇   | Eastman Chemical<br>Company, Kingsport,<br>TN         |
| Ti-Pure            | TI-PURE™ 二氧化钛; R900   | DuPont, Wilmington,<br>DE                             |

测试中所用漆的说明和来源。

"REGAL": Benjamin Moore Regal Pastel Base 221 1B, 从 Benjamin Moore Paint Co, Montvale, NJ 得到

"SIGNATURE": American Tradition Signature Base 1 (45321), Valspar Corp, Minneapolis, MN

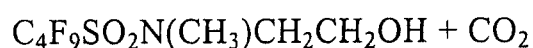
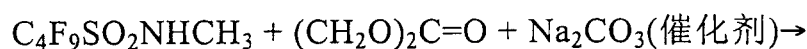
"RALPH LAUREN": Ralph Lauren Brilliant White (RL-1191), Glidden, Cleveland, OH.

"COLORPLACE": Wal-Mart Color Place, 从 Wal-Mart, Bentonville, AR 得到。

#### 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 ( $C_4F_9SO_2NHCH_3$ , MW = 313, 0.32 摩尔)

- B. 2.8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (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 下熔融
- 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

步骤:

1. 将进料 A、B 和 C 放入 1 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), 在此温度时批料熔融, 开始搅拌。把设置温度升高至 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, 才观察到放气速降低。

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. 把设置温度降至 110°C (230°F)并搅拌过夜。

6. 早晨, 将批料冷却至 90°C (194°F), 并从中取样。气相色谱法 (GC) 分析表明该材料为 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。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. 将批料熔融并从烧瓶倒入瓶内, 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. 将固体材料熔化在 500ml 的两颈烧瓶中。其熔点为 57°C (135°F)。

11. 在 667-993 Pa (5-7 托 Hg) 下蒸馏所得的液体材料 (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), 没有蒸馏出其他材料。

MeFBSEA (N-甲基-全氟丁基磺酰基乙基丙烯酸酯) 的制备

反应:

$C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH + CH_2=CHCO_2H + \text{三氟甲磺酸}$   
( $CF_3SO_3H$ ) 催化剂  $\rightarrow C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2 + H_2O + CF_3SO_3H$

进料:

A. 112 g MeFBSE 醇 ( $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$ , 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 无水三氟甲磺酸(三氟甲基磺酸)(作为 FC-24 购自 3M, Maplewood, MN)

G. 300 g 水

H. 300 g 水

步骤:

1. 将进料 A、B、C、D、E 和 F 加到三颈烧瓶中, 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. 将烧瓶加热至 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, 其可能是与丙烯酸的 Michael 加成物。

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°C, 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°C 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熔化到广口瓶中。产物重量为 125g(理论量为 129g)。GC 分析表明材料为 92.64%的期望丙

烯酸酯和 7.36%丙烯酸 Michael 加合物。

#### 制备 FC-1: MeFBSEA/"PLURONIC"/HEA/AA; 65/31/2/2

向配有顶部搅拌器、热电偶、回流冷凝器和氮气进管的 3 升烧瓶中加入 MeFBSEA (585.0 g), "PLURONIC" (504.0 g; 55%甲苯溶液), HEA (18.0 g), AA (18.0g), MPD (45.0 g)和乙酸乙酯(1551.0 g), 同时充入干燥氮气。搅拌混合物, 温度升至 70°C, 加入"LUPROX 26M50" (80.0 g), 将得到的混合物搅拌 6 小时。随后, 将一板式 (one-plate) 蒸馏装置接到烧瓶上, 从烧瓶中蒸馏出乙酸乙酯。混合物冷却至 70°C, 减压除去甲苯 (10-20 mm Hg)。分离生成的固体, MeFBSEA/"PLURONIC"/HEA/AA; 65/31/2/2 (919.0 g)。

#### 制备漆

向安装有顶部搅拌器的 1 升聚丙烯烧杯中加入待测试的漆(500 g)。将适量 FC-1 加到油漆中(达到表 1 所列的重量百分比), 并将漆搅拌 10 分钟。

#### 涂覆方法和测试

##### 用于去污测试的涂覆方法

用手动涂覆器以 6 密耳(0.15mm)的间隙涂在黑色擦洗测试板上 (Form P121-10N; 16.5cm×43.2cm; 购自 Leneta Co., Mahwah, NJ)来制备乳胶漆样品板。使所得的乳胶漆涂层在环境温度和湿度下风干 3 天。

##### 污染/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)油漆滚筒涂覆到已涂覆的测试板上, 放置 1 小时。用干净纸巾用力擦拭所得的污垢面板, 以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

块潮湿的纤维素海绵用 5 mL 5% "DAWN"洗碟剂的去离子水溶液(购自 Procter & Gamble, Cincinnati, OH)饱和, 并将其放置在擦洗机器的刷握上。约 5ml "DAWN"洗碟剂液体(5%的去离子水溶液)被涂覆到擦洗测试面板已涂漆且已被污染的表面。经过 17 次擦洗后停止洗擦, 把测试板移开, 并用去离子水漂洗, 风干至少 1 小时。

### 残留污物测量

使用 Minolta CR200 色度计(购自 Minolta Corp, Osaka, Japan)以 D65 光源进行残留污物测量。测量洗擦测试板未污染部分(下式中以下标“u”表示)和洗擦测试板已被污染部分(下式中以下标“s”表示)的  $L^*$ 、 $a^*$ 和  $b^*$ 。使用下列公式计算残留污物  $\Delta E$ :

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

该  $\Delta E$  值代表了未污染面积和已染污面积间的  $L^*a^*b^*$ 色彩空间的距离(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。 $\Delta E$  值越小, 表面越清洁。

### 乳胶漆组合物的一般制备

将以下研磨物装入 1 L 的夹套不锈钢烧杯中: Joncryl、丙二醇、Drew、Ti-Pure、Supermite、Novacite 和 Attagel。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(11,000 rpm)分散约 30 分钟。然后用 200 rpm 的低剪切浆叶轮混合器代替高剪切 Cowles 混合器, 然后加入以下稀释物将混合物调稀: Joncryl、去离子水(DI)、Drew、Acrysol、Texanol、Butyl Carbitol、含氟化合物添加剂(8.35 g, 在 Texanol 中以 10%活性重量预混合)、Colortrend 和 Nuosept。然后加入实施例 1-9 的 FC-1。

### 实施例 1-9 和比较例 C1-C3

按照上述制备乳胶漆组合物的一般程序制备实施例 1-9 和比较例 C1-C3，但加入了表 1 和表 2 中所列的适当量的物质。

表 1. 实施例 1-9 和比较例 C1-C3 的稀释物成分(克)

| 实施例 | Joncryl | 丙二醇   | Drew | Ti-Pure | Supermite | Novacite | Attagel |
|-----|---------|-------|------|---------|-----------|----------|---------|
| C1  | 234.17  | 31.45 | 2.55 | 170.00  | 267.12    | 75.23    | 8.50    |
| 1   | 234.17  | 31.45 | 2.55 | 170.00  | 267.12    | 75.23    | 8.50    |
| 2   | 234.17  | 31.45 | 2.55 | 170.00  | 267.12    | 75.23    | 8.50    |
| 3   | 234.17  | 31.45 | 2.55 | 170.00  | 267.12    | 75.23    | 8.50    |
| C2  | 141.84  | 31.45 | 2.55 | 170.00  | 134.51    | 75.23    | 8.50    |
| 4   | 141.84  | 31.45 | 2.55 | 170.00  | 134.51    | 75.23    | 8.50    |
| 5   | 141.84  | 31.45 | 2.55 | 170.00  | 134.51    | 75.23    | 8.50    |
| 6   | 141.84  | 31.45 | 2.55 | 170.00  | 134.51    | 75.23    | 8.50    |
| C3  | 130.79  | 31.45 | 2.55 | 170.00  | 114.67    | 75.23    | 8.50    |
| 7   | 130.79  | 31.45 | 2.55 | 170.00  | 114.67    | 75.23    | 8.50    |
| 8   | 130.79  | 31.45 | 2.55 | 170.00  | 114.67    | 75.23    | 8.50    |
| 9   | 130.79  | 31.45 | 2.55 | 170.00  | 114.67    | 75.23    | 8.50    |

表 2. 实施例 1-9 和比较例 C1-C3 的稀释物成分(克)和 FC-1 (%)

| 实施例 | Joncryl | DI 水   | Drew | Texanol | Butyl Carbitol | Color Trend | Nuosept | NH <sub>4</sub> OH | Acrysol | FC-1 (%) |
|-----|---------|--------|------|---------|----------------|-------------|---------|--------------------|---------|----------|
| C1  | 63.33   | 177.20 | 0.85 | 13.46   | 9.37           | 4.56        | 1.28    | 1.28               | 11.90   | *N/A     |
| 1   | 63.33   | 177.20 | 0.85 | 13.46   | 9.37           | 4.56        | 1.28    | 1.28               | 11.90   | 0.05     |
| 2   | 63.33   | 177.20 | 0.85 | 13.46   | 9.37           | 4.56        | 1.28    | 1.28               | 11.90   | 0.10     |
| 3   | 63.33   | 177.20 | 0.85 | 13.46   | 9.37           | 4.56        | 1.28    | 1.28               | 11.90   | 0.50     |
| C2  | 155.66  | 225.56 | 0.85 | 21.86   | 9.37           | 4.56        | 1.28    | 1.28               | 14.45   | N/A      |
| 4   | 155.66  | 225.56 | 0.85 | 21.86   | 9.37           | 4.56        | 1.28    | 1.28               | 14.45   | 0.05     |
| 5   | 155.66  | 225.56 | 0.85 | 21.86   | 9.37           | 4.56        | 1.28    | 1.28               | 14.45   | 0.10     |
| 6   | 155.66  | 225.56 | 0.85 | 21.86   | 9.37           | 4.56        | 1.28    | 1.28               | 14.45   | 0.50     |
| C3  | 251.71  | 144.70 | 0.85 | 28.13   | 12.05          | 4.56        | 1.28    | 1.28               | 15.30   | N/A      |
| 7   | 251.71  | 144.70 | 0.85 | 28.13   | 12.05          | 4.56        | 1.28    | 1.28               | 15.30   | 0.05     |
| 8   | 251.71  | 144.70 | 0.85 | 28.13   | 12.05          | 4.56        | 1.28    | 1.28               | 15.30   | 0.10     |
| 9   | 251.71  | 144.70 | 0.85 | 28.13   | 12.05          | 4.56        | 1.28    | 1.28               | 15.30   | 0.50     |

\*N/A=未加入 FC-1

表 3. 实施例 1-9 和比较例 C1-C3 的  $\Delta E$  值

| 实施例 | FC-1 (wt%) | $\Delta E$ |
|-----|------------|------------|
| C1  | *N/A       | 23.87      |
| 1   | 0.05       | 1.22       |
| 2   | 0.10       | 0.61       |
| 3   | 0.50       | 0.76       |
| C2  | N/A        | 20.18      |
| 4   | 0.05       | 0.49       |
| 5   | 0.10       | 0.43       |
| 6   | 0.50       | 0.39       |
| C3  | N/A        | 16.11      |
| 7   | 0.05       | 0.31       |
| 8   | 0.10       | 0.23       |
| 9   | 0.50       | 0.25       |

\*N/A=未加入 FC-1

此外,对几种商业上可得到的含有和不含有 FC-1 的漆进行残留污物测量( $\Delta E$ )。对于实施例 10-17,将所列百分比的 FC-1 加到商业漆中,并低速搅拌约 10 分钟,以确保完全混合。根据上述涂覆方法制备样品。 $\Delta E$  值列于表 4 中。

表 4. 实施例 10-17 和比较例 C4-C6 的  $\Delta E$  值

| 实施例 | 漆标志符           | $\Delta E$ | FC-1 (wt%) |
|-----|----------------|------------|------------|
| C4  | "REGAL"        | 5.89       | *N/A       |
| 10  | "REGAL"        | 1.31       | 0.05       |
| 11  | "REGAL"        | 1.31       | 0.10       |
| 12  | "REGAL"        | 0.74       | 0.50       |
| C4  | "SIGNATURE"    | 12.88      | N/A        |
| 13  | "SIGNATURE"    | 8.25       | 0.05       |
| 14  | "SIGNATURE"    | 5.37       | 0.10       |
| 15  | "SIGNATURE"    | 1.64       | 0.50       |
| C5  | "RALPH LAUREN" | 34.43      | N/A        |
| 16  | "RALPH LAUREN" | 7.62       | 0.10       |
| C6  | "COLORPLACE"   | 14.05      | N/A        |
| 17  | "COLORPLACE"   | 3.55       | 0.10       |

\*N/A=未加入 FC-1

在不偏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变化显而易见。