



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I616520 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：102146991

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : C09K3/00 (2006.01) C09D201/04 (2006.01)
B32B27/06 (2006.01) B32B33/00 (2006.01)
B05D5/08 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/19 印度 5316/CHE/2012

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國(72)發明人：曼尼克 高瑞伏 MANIK, GAURAV (IN)；加瓜拉 全頓 帕柏曲 JARIWALA,
CHETAN PRABODH (US)；潘得尼 露奇 PANDEY, RUCHI (IN)；黑吉 普瑞
巴 HEGDE, PRABHA (IN)；咕嚕瑞瑪克里許南 莎泰阿那雷阿南
GURURAMAKRISHNAN, SATHYANARAYANAN (IN)；普拉迪普 瑞奇塔
PRADEEP, RACHITA (IN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1878809A

CN 101815719A

審查人員：蔡瑜潔

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：2 共 44 頁

(54)名稱

供易於清潔表面之塗覆組合物及多層膜

COATING COMPOSITIONS AND MULTI-LAYERED FILMS FOR EASY-TO-CLEAN SURFACES

(57)摘要

本發明提供一種塗覆組合物及多層膜，兩者皆包括氟聚合物及水溶性聚合物。

A coating composition and a multi-layered film, both of which include a fluoropolymer and a water-soluble polymer.

指定代表圖：

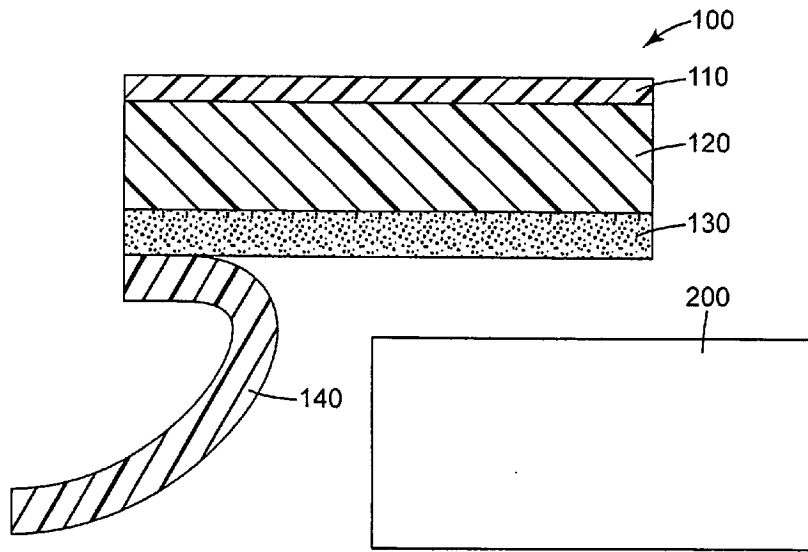


圖2

符號簡單說明：

100 . . . 多層膜

110 . . . 包括氟聚合物之層

120 . . . 包括水溶性聚合物之層

130 . . . 包括水溶性黏著劑之層

140 . . . 支撐襯墊/
襯墊

200 . . . 基板

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

供易於清潔表面之塗覆組合物及多層膜

COATING COMPOSITIONS AND MULTI-LAYERED FILMS FOR
EASY-TO-CLEAN SURFACES

【先前技術】

雖然存在許多適合各種種類之表面的易於清潔性之目的之塗覆產品調配物，但存在極少可防止油及污物(亦即污垢)沈積且最終必要時仍允許塗層之易於移動性的塗覆產品調配物。表面(諸如廚房中之表面，例如排氣扇、盤、碟等)曝露於油，且吸引污物形成較厚且難以清潔之污垢。除了使用粗糙清潔產品及相當長的清潔時間以外，存在極少能解決此問題之產品。因為該等表面難以清潔，所以其在其整個壽命週期期間無法得到清潔，從而導致過早失效。

【發明內容】

本發明提供一種塗覆組合物及多層膜，其可防止施用其之表面變油。因此，表面所吸引之污物比對照或未塗覆表面少。此外，當污物聚集時，由於消耗性組分嵌入組合物及膜內而使該等經塗覆表面可更易清潔(例如使用簡單濕布、水洗滌或水浸漬，視污垢之粗糙性而定)。

在一個實施例中，本發明提供一種處理硬表面(例如金屬，諸如不鏽鋼或鋁；或陶瓷)之方法。該方法包括：提供一種塗覆組合物，其包括：氟聚合物；水溶性聚合物；及水；及將該塗覆組合物施用於該硬表面以形成防油脂性及水溶性塗層。此方法尤其適用於廚房中之硬表面上。

在一個實施例中，本發明提供一種多層膜。該膜包括：支撐襯墊；安置於該襯墊之表面上且包含水溶性黏著劑之層；直接安置於包含該水溶性黏著劑之該層上且包含水溶性聚合物之層；及包含氟聚合物之層；其中該等層經配置以使得包含該氟聚合物之該層形成最外層，或水溶性聚合物與氟聚合物混合在一起以形成作為最外層之一個層。

在本文中，「防油脂性」塗層為當經受實例部分之土壤測試時塗層具有小於35%之殘餘污物(以公克計)的塗層。

在本文中，「水溶性」塗層、「水溶性」聚合物及「水溶性」黏著劑之定義類似。為確定其水溶性，將塗層或聚合物或黏著劑以0.1公克(g)至0.15 g乾重之量塗覆於5 cm×13 cm (2吋×5吋)不鏽鋼板上。接著將該板完全浸入50°C水中，同時在有蓋皮氏培養皿(Petri dish)中靜止不動。水溶性塗層/聚合物/黏著劑為在30分鐘內自板完全移除之材料。應瞭解該等水溶性塗層/聚合物/黏著劑亦能夠以連續均勻膜形式塗覆板。

術語「烷基」係指單價基團，其為烷烴基且包括直鏈、分支鏈、環狀及雙環烷基及其組合，包括未經取代與經取代之烷基。除非另有指示，否則烷基通常含有1至30個碳原子。在一些實施例中，烷基含有1至20個碳原子、1至10個碳原子、1至6個碳原子、1至4個碳原子或1至3個碳原子。烷基之實例包括(但不限於)甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、異丁基、第三丁基、異丙基、正辛基、正庚基、乙基己基、環戊基、環己基、環庚基、金剛烷基、降冰片烷基及其類似基團。

術語「伸烷基」係指二價基團，其為烷烴基且包括直鏈、分支鏈、環狀、雙環基團或其組合。除非另有指示，否則伸烷基通常具有1至30個碳原子。在一些實施例中，伸烷基具有1至20個碳原子、1至

10個碳原子、1至6個碳原子或1至4個碳原子。伸烷基之實例包括(但不限於)亞甲基、伸乙基、1,3-伸丙基、1,2-伸丙基、1,4-伸丁基、1,4-伸環己基及1,4-環己基二亞甲基。

術語「芳基」係指單價基團，其為芳族且視情況為碳環。芳基具有至少一個芳族環且可具有一或多個與芳族環稠合之其他碳環環。任何其他環可為不飽和、部分飽和、飽和或芳族。除非另有指示，否則芳基通常含有6至30個碳原子。在一些實施例中，芳基含有6至20個、6至18個、6至16個、6至12個或6至10個碳原子。芳基之實例包括苯基、萘基、聯苯、菲基及蒽基。

術語「伸芳基」係指二價基團，其為芳族且視情況為碳環。伸芳基具有至少一個芳族環且可具有一或多個與芳族環稠合之其他碳環環。任何其他環可為不飽和、部分飽和或飽和。除非另有指示，否則伸芳基經常具有6至20個碳原子、6至18個碳原子、6至16個碳原子、6至12個碳原子或6至10個碳原子。

術語「芳烷基」係指單價基團，其為經芳基取代之烷基(例如如苯甲基中)。術語「烷芳基」係指單價基團，其為經烷基取代之芳基(例如如甲苯基中)。除非另有指示，否則對於兩種基團而言，烷基部分經常具有1至10個碳原子、1至6個碳原子或1至4個碳原子且芳基部分經常具有6至20個碳原子、6至18個碳原子、6至16個碳原子、6至12個碳原子或6至10個碳原子。

術語「伸芳烷基」係指二價基團，其為經芳基取代之伸烷基或連接於伸芳基之伸烷基。術語「伸烷芳基」係指二價基團，其為經烷基取代之伸芳基或連接於伸烷基之伸芳基。除非另有指示，否則對於兩種基團而言，烷基或伸烷基部分通常具有1至20個碳原子、1至10個碳原子、1至6個碳原子或1至4個碳原子。除非另有指示，否則對於兩種基團而言，芳基或伸芳基部分通常具有6至20個碳原子、6至18個碳

原子、6至16個碳原子、6至12個碳原子或6至10個碳原子。

術語「全氟醚」或「全氟化醚」係指所有C-H鍵均經C-F鍵置換之醚。其係指具有經氧原子連接之至少兩個全氟化基團(例如全氟伸烷基及/或全氟烷基)之基團或化合物。可能存在兩個以上全氟化基團及因此一個以上鍵聯所有全氟化基團之氧原子(亦即全氟醚)。全氟化基團可為飽和或不飽和且可為直鏈、分支鏈、環狀或其組合。

術語「包含」及其變化形式不具有限制含義，其中此等術語出現於說明書及申請專利範圍中。

詞語「較佳」及「較佳地」係指本發明之實施例在某些情況下可提供某些益處。然而，在相同或其他情況下其他實施例亦可為較佳。此外，一或多個較佳實施例之敘述並不表示其他實施例不適用，且不欲將其他實施例自本發明之範疇中排除。

在本申請案中，諸如「一(a)」、「一(an)」及「該」之術語不欲僅指單數實體，而且包括一般種類，一般種類之特定實例可用於說明。術語「一」及「該」可與術語至少一互換使用。片語「以下至少一者」及「包含以下至少一者」後面跟有清單係指該清單中之任一條目及該清單中之兩個或兩個以上條目之任何組合。

除非本文另外明確指示，否則如本文中所使用，術語「或」一般以其常用意義使用，包括「及/或」。術語「及/或」意謂所列要素中之一者或全部或所列要素中之任何兩者或兩者以上之組合。

同樣在本文中，所有數值均假設由術語「約」修飾且較佳由術語「精確地」修飾。如本文中所使用，關於所量測數量，術語「約」係指如由進行量測及運用與量測目標及所用量測裝置之精確度相稱之謹慎程度的熟習此項技術者所預期之量測數量的變化。

同樣在本文中，由端點列舉數值範圍包括彼範圍內之所有數值以及端點(例如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5、等)。

當基團在本文所述式中存在大於一次時，無論是否具體陳述，各基團均獨立地選擇。舉例而言，當式中存在一個以上R基團時，各R基團獨立地選擇。此外，此等基團內所含之子基團亦獨立地選擇。舉例而言，當各R基團含有Y基團時，各Y亦獨立地選擇。

如本文中所使用，術語「室溫」係指20℃至25℃或22℃至25℃之溫度。

本發明之上述發明內容不欲描述本發明之所揭示之各實施例或每一實施形式。以下描述更特定地例示說明性實施例。在整個申請案中之若干地方，經由實例清單提供指導，該等實例可以各種組合使用。在各種情況下，所列之清單僅充當代表性群組且不應解釋為排他性清單。

【圖式簡單說明】

圖1為本發明之例示性多層膜的圖示。

圖2為圖1之例示性膜的圖示，其中襯墊被移除且該膜準備施用於基板。

【實施方式】

本發明提供一種塗覆組合物及多層膜構造，其具有多個優點以提供易於清潔表面。該塗覆組合物及膜構造最適合於經受極苛刻條件(例如廚房表面上所沈積之油及污物(亦即污垢))且無法用可用之清潔液(主要基於表面活性劑)清潔(容易)之表面。廚房表面可例如由瓷磚或金屬(例如鋁或不鏽鋼)製成。該等廚房表面包括例如排氣扇及其他排氣罩組件。

更特定言之，本發明提供一種塗覆組合物及多層膜，其可防止施用其之表面變油。因此，表面所吸引之污物比對照或未塗覆表面少。此外，當污物聚集時，由於消耗性組分嵌入組合物及膜內而使該等經塗覆表面可更易清潔(例如使用簡單濕布、水洗滌或水浸漬，視

污垢之粗糙性而定)。

塗覆組合物與多層膜皆使用提供油排斥性之氟聚合物及提供消耗性之水溶性聚合物。因此，施用此等材料之表面變得具有防油性且易於清潔。此外，水溶性黏著劑亦可包括於例如多層膜構造中以便在施用及稍後移除時自膜表面吸收油及污物。

氟聚合物

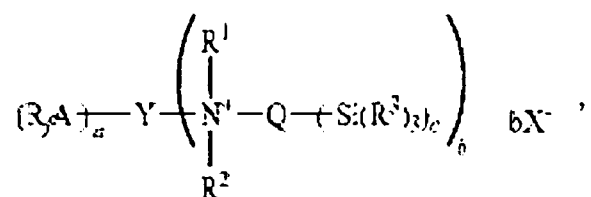
如本文中所使用，適合之氟聚合物包括含氟原子之聚合物及寡聚物。

在某些實施例中，氟聚合物不為氟界面活性劑，如藉由大於25達因/公分(0.025 N/m)(對於20℃下水中0.1 wt-%之氟聚合物而言)之表面張力所定義。

在某些實施例中，氟聚合物為陽離子性的。

在某些實施例中，氟聚合物選自氟胺基甲酸酯、氟(甲基)丙烯酸酯、氟矽烷及氟聚合物，其中該等氟聚合物併有大於4個六氟環氧丙烷(HFPO)單體單元。

在某些實施例中，氟聚合物為氟矽烷，諸如式(I)之氟化醚矽烷：



(I)

其中：

a、b及c獨立地為1至3之整數；

R_f為全氟化醚基；

A為鍵聯基團(較佳具有式--C_dH_{2d}ZC_gH_{2g}--，其中d及g獨立地為0至10之整數，且Z選自共價鍵、羰基、磺醯基、羧醯胺基、磺醯胺

基、亞胺基羰基、亞胺基磺醯基、氧羰基、脲基、胺基甲酸酯基、碳酸酯基及羰氧基之群)；

Y為橋基(較佳具有1至10個碳原子及2至6之價數)，包括伸烷基、伸芳基或其組合(例如伸烷芳基或伸芳烷基)中之至少一者；

Q為連接基團(較佳具有1至10個碳原子及2至4之價數)，包括伸烷基、伸芳基或其組合(例如伸烷芳基或伸芳烷基)中之至少一者；

R^1 及 R^2 獨立地選自由氫原子、烷基、芳基及其組合(例如芳烷基或烷芳基，且較佳為芳烷基)組成之群；

各 R^3 獨立地選自由羥基、烷氧基、醯基、醯氧基、鹵基及聚醚基組成之群；且

X為選自無機陰離子、有機陰離子及其組合之群的相對離子。

該等式(I)之聚合物的實例更詳細地描述於美國專利第8,080,170號中。

在式(I)之聚合物中，單價全氟化醚基包括至少1個碳原子。全氟化醚基可為直鏈全氟化醚基，或其可包括分支鏈或環狀結構。全氟化醚基中之氧原子可在一或多個直鏈、分支鏈或環狀結構中。全氟化醚基之重量平均分子量可為200至7000、500至5000、1000至5000、1000至4000、1000至3000或1000至1500。在一些實施例中，全氟化醚基之重量平均分子量為300、400、600、800、1000、1200、1400、1600、1800、2000、2200、2400、2600、2800或3000。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，全氟化醚基可包括全氟烷基、全氟伸烷基或兩者。全氟烷基可包括直鏈、分支鏈或環狀結構，或該等結構之組合。在一些實施例中，全氟烷基包括直鏈、分支鏈或環狀結構中之一者以上。全氟烷基之非限制性實例包括全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟-2-丁基、全氟己基及全氟環己基、全氟環己基甲基。全氟伸烷基可包括直鏈、分支鏈或環狀結構，

或該等結構之組合。在一些實施例中，全氟伸烷基包括直鏈、分支鏈或環狀結構中之一者以上。全氟伸烷基之非限制性實例包括全氟亞甲基、全氟伸乙基及全氟-1,2-伸丙基。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，全氟化醚基為包含至少兩個氧原子之全氟聚醚基。全氟化醚基可包括結構 $F(C_mF_{2m}O)_nC_pF_{2p}--$ ，其中 m 為至少1之整數， n 為至少2之整數，且 p 為至少1之整數。應瞭解包含該等結構之全氟化醚的製備可產生全氟化醚之混合物，各包含具有不同整數值之 m 、 n 及 p 的結構。全氟化醚之該等混合物可具有非整數平均值之 m 、 n 及 p 。在一些實施例中， m 為1至12之整數， n 為2至10之整數，且 p 為1至6之整數。在一些實施例中， m 為大於2、大於4、大於6、大於8或大於10之整數。在一些實施例中， n 為大於2之整數。在一些實施例中， n 為大於3、大於4、大於5、大於6、大於7、大於8或大於9之整數。在一些實施例中， p 為1至10、1至8或1至6之整數。在一些實施例中， p 為1、2、3、4、5、6、7、8、9或10之整數。子結構 $--C_mF_{2m}--$ 及 $--C_pF_{2p}--$ 可獨立地包括直鏈、分支鏈或環狀結構中之一或多者。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，全氟化醚基可包括結構 $F(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)--$ ，其中 q 為大於1之整數。應瞭解包含該等結構之全氟化醚的製備可產生全氟化醚之混合物，各包含具有不同整數值之 q 的結構。全氟化醚之該等混合物可具有非整數平均值之 q 。在一些實施例中， q 為大於2、大於3、大於4、大於5、大於6、大於7、大於8、大於9、大於10、大於15、大於20或大於25之整數。在一些實施例中， q 為2至12之整數。如例如美國專利第3,882,193號(Rice等人)及第3,250,807號(Fritz等人)中所述，全氟化醚基可衍生自例如四氟乙烯或六氟丙烯。如例如美國專利第6,923,921號(Flynn等人)及第3,250,808號(Moore, Jr.等人)中所述，全氟化醚基可衍生自例如六氟環

氧丙烷。

在式(I)之聚合物中，鍵聯基團A將全氟化醚基 R_f 鍵聯於橋基Y。鍵聯基團A具有至少足以將全氟化醚基 R_f 鍵聯於橋基Y之價數。在一些實施例中，鍵聯基團A具有至少2之價數。在一些實施例中，鍵聯基團A具有2之價數。在一些實施例中，鍵聯基團A具有2至6之價數。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，鍵聯基團A可形成為全氟化醚基 R_f 之一部分，亦即鍵聯基團A可在其鍵聯於橋基Y之前鍵聯於全氟化醚基 R_f 。或者，鍵聯基團A可形成為橋基Y之一部分且可在其鍵聯於全氟化醚基 R_f 之前鍵聯於橋基Y。或者，鍵聯基團A可在全氟化醚前驅化合物與橋基Y前驅化合物之化學反應期間形成。在此實施例中，鍵聯基團A可基本上同時鍵聯於全氟化醚基 R_f 及橋基Y。在一些實施例中，鍵聯基團A可為二價的。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，鍵聯基團A可具有式-- $C_dH_{2d}ZC_gH_{2g}$ --，其中d及g獨立地為0至10之整數，且子基團Z選自共價鍵、羰基、磺醯基、羧醯胺基、磺醯胺基、亞胺基羰基、亞胺基磺醯基、氧羰基、脲基、胺基甲酸酯基、碳酸酯基及羰氧基之群。在一些實施例中，d及g獨立地為1至4之整數，且Z選自共價鍵、羰基、磺醯基、羧醯胺基、磺醯胺基、亞胺基羰基、亞胺基磺醯基、氧羰基、脲基、胺基甲酸酯基、碳酸酯基及羰氧基之群。在一些實施例中，舉例而言，當d與g皆為零時，鍵聯基團A包括子基團Z。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，舉例而言，當Z為共價鍵時，鍵聯基團A包括伸烷基。伸烷基可包括直鏈、分支鏈或環狀結構。伸烷基可進一步包括至少一個雜原子，例如氧、氮或硫。伸烷基可包括至少1個碳原子，及至多2個、至多3個、至多4個、至多5個、至多6個、至多7個、至多8個、至多9個、至多10個、至多14個、至多16個、至多18個或至多20個碳原子。伸烷基之非限制性實例包括亞甲

基、伸乙基、1,3-伸丙基、1,2-伸丙基、1,4-伸丁基、1,4-伸環己基及1,4-環己基二亞甲基。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，鍵聯基團A進一步包括伸芳基。伸芳基包括一或多個芳族環。當伸芳基包括一個以上芳族環時，該等芳族環(其可相同或不同)可稠合，經共價鍵連接，或經由例如連接基團(諸如伸烷基)或雜原子(諸如氧)連接。伸芳基可進一步包括至少一個雜原子，例如氧、氮或硫。伸芳基可包括至少4個碳原子，或至少5個、至少6個、至少10個或至少14個碳原子。伸芳基之非限制性實例包括苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基、呋喃基及噻吩基。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，鍵聯基團A可包括伸芳烷基。在一些實施例中，鍵聯基團A可包括伸烷芳基。伸芳烷基或伸烷芳基可包括一或多個芳族環。當伸芳烷基或伸烷芳基包括一個以上芳族環時，該等芳族環(其可相同或不同)可稠合，經共價鍵連接，或經由例如連接基團(諸如伸烷基)或雜原子(諸如氧)連接。伸芳烷基或伸烷芳基可包括至少一個雜原子，例如氧、氮或硫。伸芳烷基或伸烷芳基可包括至少4個碳原子，或至少5個、至少6個、至少10個或至少14個碳原子。

在式(I)之聚合物中，橋基Y橋接鍵聯基團A及陽離子性氮原子。橋基Y具有至少足以橋接鍵聯基團A及陽離子性氮原子之價數。如式(I)中所示，舉例而言，橋基Y可具有至少 $a+b$ 之價數。在一些實施例中，橋基Y具有2之價數。在一些實施例中，橋基Y具有大於2之價數。在一些實施例中，橋基Y具有2至6之價數。橋基Y可包括1至10個碳原子，且可包括伸烷基或伸芳基(或其組合)中之至少一者。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，橋基Y可形成為包括陽離子性氮原子之基團之一部分。或者，其可形成為包括氮原子之基團之一部分，該氮原子將稍後經四級銨化以形成陽離子性氮原子。或者，其可

在鍵聯基團A前驅化合物與含氮化合物之化學反應期間形成。在此實施例中，橋基Y可基本上同時橋接鍵聯基團A及中性或陽離子性氮原子。在一些實施例中，橋基Y可為二價的。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，橋基Y包括如本文關於鍵聯基團A所定義之伸烷基。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，橋基Y包括如本文關於鍵聯基團A所定義之伸芳基。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，橋基Y包括如本文關於鍵聯基團A所定義之伸芳烷基或伸烷芳基。

在式(I)之聚合物中，連接基團Q將陽離子性氮原子連接於矽原子。連接基團Q具有至少足以將陽離子性氮原子連接於矽原子之價數。舉例而言，連接基團Q具有至少 $c+1$ 之價數。在一些實施例中，連接基團Q具有2之價數。在一些實施例中，連接基團Q具有大於2之價數。在一些實施例中，連接基團Q具有2至6之價數。連接基團Q可具有2至6之價數，可包括1至10個碳原子，且可包括伸烷基或伸芳基中之至少一者。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，連接基團Q可形成為包括陽離子性氮原子之基團之一部分。或者，其可形成為包括矽原子之基團之一部分。或者，其可在含氮化合物與含矽化合物之化學反應期間形成。在此實施例中，連接基團Q基本上同時連接中性或陽離子性氮原子及矽原子。在一些實施例中，連接基團Q可為二價的。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，連接基團Q包括伸烷基。伸烷基可包括直鏈、分支鏈或環狀結構。伸烷基可包括至少一個雜原子，例如氧、氮或硫。伸烷基可包括至少1個碳原子，或至多2個、至多3個、至多4個、至多5個、至多6個、至多7個、至多8個、至多9個、至多10個、至多14個、至多16個、至多18個或至多20個碳原子。在一些

實施例中，連接基團Q包括至少一個氧基伸烷基。在一些實施例中，連接基團Q包括聚(氧基伸烷基)，例如聚(氧基伸乙基)。伸烷基可包括大於20個碳原子。伸烷基之非限制性實例包括亞甲基、伸乙基、1,3-伸丙基、1,2-伸丙基、1,4-伸丁基、1,4-伸環己基及1,4-環己基二亞甲基。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，連接基團Q包括如本文關於鍵聯基團A所定義之伸芳基。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，連接基團Q包括如本文關於鍵聯基團A所定義之伸芳烷基或伸烷芳基。

在式(I)之聚合物中， R^1 及 R^2 鍵結於陽離子性氮原子。 R^1 及 R^2 各可獨立地選自氫原子、烷基、芳基及芳烷基之群。當 R^1 或 R^2 中之任一者或兩者為烷基時，該烷基可包括1個碳原子、大於1個碳原子、大於2個碳原子、大於4個碳原子、大於6個碳原子、大於8個碳原子、大於10個碳原子、大於16個碳原子或大於20個碳原子。在一些實施例中，烷基包括1至8個碳原子。在一些實施例中，烷基包括直鏈烷基。在其他實施例中，烷基包括分支鏈烷基。在其他實施例中，烷基包括環狀烷基。當 R^1 及 R^2 各包括烷基時， R^1 及 R^2 可包括相同烷基，或 R^1 及 R^2 可包括不同烷基。烷基之非限制性實例包括甲基、乙基、1-丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、戊基、異戊基、新戊基、己基、2-乙基己基、辛基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十八烷基、環己基、4-甲基環己基、環己基甲基、環戊基及環辛基。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，當 R^1 或 R^2 中之任一者或兩者為芳基時，該芳基可包括一個芳烴環或一個以上芳烴環。芳烴環可包括至多6個碳原子、至多8個碳原子、至多10個碳原子、至多12個碳原子、至多14個碳原子、至多16個碳原子或至多18個碳原子。芳烴環可包括雜原子，例如氮、氧或硫。若一個以上芳烴環存在於芳基中，則

該等芳烴環可稠合在一起，或其可經化學鍵連接。當 R^1 及 R^2 各包括芳基時， R^1 及 R^2 可包括相同芳基或不同芳基。芳基之非限制性實例包括經取代及未經取代之苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基及聯苯。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，當 R^1 或 R^2 中之任一者或兩者為芳烷基時，該芳烷基可包括一個芳烴環或一個以上芳烴環。芳烷基可包括至多6個碳原子、至多8個碳原子、至多10個碳原子、至多12個碳原子、至多14個碳原子、至多16個碳原子、至多18個碳原子或至多20個碳原子。若一個以上芳烴環存在於芳烷基中，則該等芳烴環可稠合在一起，或其可經化學鍵連接。芳烴環可包括雜原子，例如氮、氧或硫。當 R^1 及 R^2 各包括芳烷基時， R^1 及 R^2 可包括相同芳烷基，或 R^1 及 R^2 可包括不同芳烷基。芳烷基之非限制性實例包括苯甲基、1-苯乙基、2-苯乙基、3-苯丙基、2-萘基乙基及9-蒽基甲基。

在式(I)之聚合物中，各 R^3 獨立地鍵結於矽原子。在一些實施例中，各 R^3 獨立地選自由羥基、烷氧基、醯基、醯氧基、鹵基及聚醚基組成之群。在一些實施例中，至少一個 R^3 獨立地經由可水解鍵鍵結於矽原子。在此情形下，「經由可水解鍵鍵結」係指 R^3 -矽鍵與水之反應性，亦即係指能夠經歷水解反應之鍵。在一些實施例中， R^3 經由包括碳原子之鍵鍵結於矽原子，亦即 R^3 包括鍵結於矽原子之碳原子。在一些實施例中， R^3 經由包括除碳原子以外之原子的鍵鍵結於矽原子。在一些實施例中， R^3 經由包括氧原子之鍵鍵結於矽原子，亦即 R^3 包括鍵結於矽原子之氧原子。在一些實施例中， R^3 經由包括氮原子之鍵鍵結於矽原子，亦即 R^3 包括鍵結於矽原子之氮原子。

在式(I)之聚合物的一些實施例中，各 R^3 可獨立地為非離子性基團或離子基團。離子基團可為陽離子性、陰離子性或兩性離子。非離子性基團之非限制性實例包括羥基、烷氧基、醯基、醯氧基、鹵基及聚醚基。烷氧基包括例如甲氧基及乙氧基。鹵基包括例如氯基、溴基

及碘基。醯基包括例如乙醯基、丙醯基及苯甲醯基。醯氧基包括例如乙醯氧基及丙醯氧基。聚醚基可包括氧基伸烷基，例如具有式 (OC_vH_{2v}) 之基團，其中 v 為 1 至 6 之整數。包含氧基伸烷基之聚醚基之非限制性實例包括聚(氧基亞甲基)、聚(氧基伸乙基)及聚(氧基伸丁基)。在一些實施例中，聚醚基包括 1 至 200 個氧基伸烷基。在一些實施例中，聚醚基包括 1 至 5 個、1 至 10 個、1 至 20 個、1 至 30 個、1 至 40 個或 1 至 50 個氧基伸烷基。

在式 (I) 之聚合物中，離子基團之非限制性實例包括諸如 $-OCH_2CH_2N^+(CH_3)_3I^-$ 、 $-OCH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$ 及 $-OCH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$ 之基團。在一些實施例中，包括一個以上氧基伸烷基之聚醚基進一步包括陽離子性基團(例如包括陽離子性氮原子之基團)、陰離子基團或陽離子性基團與陰離子基團兩者。

在式 (I) 之聚合物中，相對離子 X^- 可包括有機陰離子、無機陰離子或有機陰離子與無機陰離子之組合。在一些實施例中，相對離子 X^- 可由形成陽離子性氮原子之化學反應來產生，例如胺與烷基化劑(例如氯烷基矽烷)之間形成碳鍵上之氮並置換氯離子的反應。在一些實施例中，相對離子 X^- 可由用酸使胺質子化來產生。該反應可提供陽離子性氮原子及酸之共軛鹼(亦即相對離子 X^-)。在一些實施例中，相對離子 X^- 可由離子交換反應產生，例如一種陰離子交換為另一種之反應。

在式 (I) 之聚合物的一些實施例中，相對離子 X^- 可選自以下之群：鹵離子(例如氯離子、溴離子或碘離子)、硫酸根、磷酸根、烷酸根(例如乙酸根或丙酸根)、烷基磺酸根、芳基磺酸根(例如苯磺酸根)、烷基膦酸根、芳基膦酸根、氟化烷酸根(例如三氟乙酸根)、氟化烷基磺酸根(例如三氟甲烷磺酸根)、氟化芳基磺酸根(例如 4-氟苯基磺

酸根)、氟化烷基磺醯亞胺(例如雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺)、氟化烷基甲基化物(例如參(三氟甲基磺醯基)甲基化物)及其組合。

在本發明之組合物及多層膜的某些實施例中，氟聚合物包括至少一個全氟化(C4-C6)烷基。

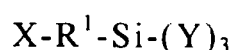
在本發明之組合物及多層膜的某些實施例中，氟聚合物包括一或多種具有至少兩個聚合單元之胺基甲酸酯寡聚物，其中該等寡聚物包括包含以下之組分之反應產物：

(a)一或多種多官能性異氰酸酯化合物；

(b)一或多種多元醇；

(c)一或多種選自碳氟化合物一元醇、視情況經取代之長鏈烴一元醇及其混合物之群的一元醇；及

(d)一或多種下式(II)之矽烷：



其中：

X為選自-NH₂、-SH、-OH或-NRH之異氰酸酯反應性基團，其中R選自苯基、直鏈及分支鏈脂族(亦即飽和或不飽和直鏈或分支鏈烴基)、脂環族(亦即性質類似於脂族基之環烴基)及脂族酯基之群；

R¹為伸烷基、伸雜烷基、伸芳烷基或伸雜芳烷基；且

各Y獨立地為烴基，選自烷氧基、醯氧基、雜烷氧基、雜醯氧基、鹵基及肟之群的可水解部分，或選自苯基、脂環族、直鏈脂族及分支鏈脂族之群的不可水解部分；

其中至少一個Y為可水解基團。

該等式(II)之聚合物的實例更詳細地描述於美國專利第8,030,430號中。

在製備該等胺基甲酸酯寡聚物時，例示性多官能性異氰酸酯化合物(a)包括選自以下之群的化合物：1,6-二異氰酸伸己酯(HDI)、

1,12-十二烷二異氰酸酯、異氟爾酮二異氰酸酯、二異氰酸甲苯酯、二環己基甲烷4,4'-二異氰酸酯、MDI、所有上述化合物之衍生物，包括可以商品名稱DESMODUR N-100、N-3200、N-3300、N-3400、N-3600得到之化合物，及其混合物。其他適用之三異氰酸酯為藉由使三莫耳二異氰酸酯與一莫耳三醇反應所獲得之三異氰酸酯。舉例而言，二異氰酸甲苯酯、異氰酸3-異氰醯基甲基-3,4,4-三甲基環己酯或二異氰酸間四甲基二甲苯酯可與1,1,1-參(羥基甲基)丙烷反應以形成三異氰酸酯。來自與二異氰酸間四甲基二甲苯酯反應之產物可以商品名稱CYTHANE 3160購得(American Cyanamid, Stamford, CN)。

在製備該等胺基甲酸酯寡聚物時，例示性多元醇(b)包括平均羥基官能度為至少2 (較佳2至5、更佳2至3、最佳2，因為二醇為最佳)之彼等有機多元醇。羥基可為一級或二級，其中一級羥基因其較大反應性而較佳。亦可使用二醇與平均羥基官能度為2.5至5 (較佳3至4、更佳3)之多元醇之混合物。較佳地，該等混合物含有不大於20重量%之該等高級多元醇，更佳不大於10%且最佳不大於5%。較佳混合物為二醇與三醇之混合物。當本發明之多元醇為二醇時，二醇可經其他基團取代或含有其他基團。因此，較佳二醇選自以下之群：分支鏈或直鏈烴二醇、含有至少一個水助溶基之二醇、包括單價或二價全氟化基團之氟化二醇、包括矽烷基之二醇、聚烷基矽氧烷二醇、聚芳基矽氧烷二醇及其混合物。助溶基包括羧酸酯基、硫酸酯基、磺酸酯基、磷酸酯基、膦酸酯基、銨、四級銨及其類似基團。具有助溶基之多元醇尤為較佳。較佳多元醇包括N-雙(2-羥基乙基)全氟丁基磺醯胺；1,4-雙(1-羥基-1,1-二氫全氟丙氧基)全氟正丁烷($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$)。

在製備該等胺基甲酸酯寡聚物時，例示性一元醇(c)包括含氟一元醇，諸如：

2-(N-甲基全氟丁烷磺醯胺基)乙醇、
 2-(N-乙基全氟丁烷磺醯胺基)乙醇、
 2-(N-甲基全氟丁烷磺醯胺基)丙醇、
 N-甲基-N-(4-羥基丁基)全氟己烷磺醯胺、
 1,1,2,2-四氫全氟辛醇、
 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CON}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 及其混合物。

在製備該等胺基甲酸酯寡聚物時，另外較佳地，一元醇(用於製備該等胺基甲酸酯寡聚物)之氟基含有至少約40重量%氟、更佳至少約50重量%氟。

在製備該等胺基甲酸酯寡聚物時，適合之長鏈烴一元醇包括1-辛醇、1-癸醇、1-十二烷醇、1-十四烷醇、1-十六烷醇、1-十八烷醇及其類似醇及其混合物。較佳長鏈烴一元醇具有12至16個碳原子，其中12至14個碳原子為更佳，且12個碳原子對於水溶性及效能為最佳。此等長鏈烴一元醇可視情況例如經諸如一或多個氯、溴、三氟甲基或苯基之基團取代。

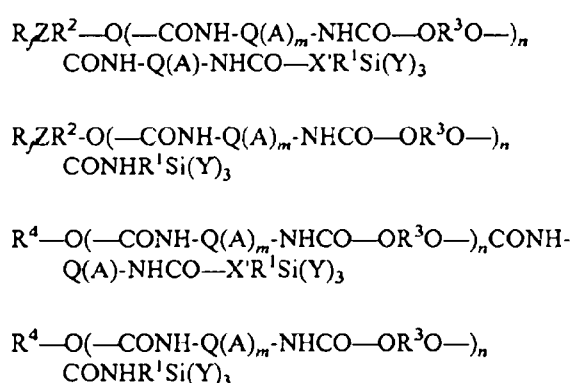
在製備該等胺基甲酸酯寡聚物時，例示性矽烷(d)包括異氰酸酯反應性化合物，諸如：

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_3$ 、
 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{HN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{HN}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{HNC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、
 $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCONHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、
 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、
 及其混合物。

在製備該等胺基甲酸酯寡聚物時，例示性矽烷(d)包括經基反應性矽烷化合物，包括例如3-異氰醯基丙基三乙氧基矽烷、3-異氰醯基丙基三甲氧基矽烷及其類似物。

在某些實施例中，較佳種類之胺基甲酸酯寡聚物由以下通式表示：



其中：

R_fZR^2 -為至少一種氟化學一元醇之殘基；

R_f 為具有3至約8個碳原子之全氟烷基或具有3至約50個碳原子之

全氟雜烷基；

Z為共價鍵、磺醯胺基(--SO₂NR--)或羧醯胺基(--CONR--)，其中R為氫或烷基；

R¹為伸烷基、伸雜烷基、伸芳烷基或伸雜芳烷基；

R²為具有1至14個碳原子(較佳1至8個碳原子；更佳1至4個碳原子；最佳兩個碳原子；且較佳地，R²為具有1至14個碳原子之伸烷基或伸雜烷基)之二價直鏈或分支鏈伸烷基、伸環烷基或伸雜烷基；

Q為多價有機基團，其為多官能性異氰酸酯化合物之殘基；

R³為二價有機基團，其為多元醇之殘基且可視情況經以下基團取代或含有以下基團：(i)水助溶基、(ii)全氟化基團或(iii)矽烷基；

X'為--O--、--S--或--N(R)--，其中R為氫或烷基；

R⁴為衍生自長鏈烴一元醇之視情況經取代之長鏈烴；

各Y獨立地為羥基；選自烷氧基、醯氧基、雜烷氧基、雜醯氧基、鹵基及胍之群的可水解部分；或選自苯基、脂環族、直鏈脂族及分支鏈脂族之群的不可水解部分，其中至少一個Y為可水解部分；

A為衍生自穩定劑或水助溶基之側基，其限制條件為至少一個A為穩定劑；

m為0至2之整數；且

n為聚合單元之數目，其為2至10之整數。

水溶性聚合物

適合之水溶性聚合物亦為成膜聚合物。亦即，其為將在實例部分中所述之水溶性測試條件下塗覆以形成連續均勻膜之聚合物。

例示性水溶性聚合物包括(但不限於)纖維素、聚乙烯醇、聚(甲基)丙烯酸、聚乳酸、澱粉、乙烯乙二醇、聚乙二醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯啉酮及其組合。較佳水溶性聚合物為如下表中所列之聚乙烯醇。

PVA (Mw - 9,000-10,000 , 80% 水解)	Sigma Aldrich	產品編號-360627
PVA (Mw - 30,000-70,000 , 87-90%水解)	Sigma Aldrich	產品編號-P8136
PVA (Mw - 85,000-1,24,000 , 86-89%水解)	S.D. Fine Chemical Limited	產品及包裝代碼-39791 K05

在某些實施例中，水溶性聚合物之重量平均分子量為至少9,000道爾頓。在某些實施例中，水溶性聚合物之重量平均分子量範圍不大於124,000道爾頓、或不大於45,000道爾頓、或不大於10,000道爾頓。

塗覆組合物

本發明提供一種可用於處理硬表面(例如不鏽鋼或鋁或陶瓷)之方法中以提供防油脂性及水溶性塗層之塗覆組合物。

該塗覆組合物包括氟聚合物、水溶性聚合物及水。氟聚合物及水溶性聚合物如上文所述。必要時可使用氟聚合物之各種組合及水溶性聚合物之各種組合。

在某些實施例中，塗覆組合物可呈可噴霧形式。或者，其可以可擦拭或可浸漬形式使用。因此，其可被消費者或製造商用於例如爐頂表面。

在某些實施例中，塗覆組合物可以兩部分系統形式提供。一個部分可包括氟聚合物，且一個部分可包括水溶性聚合物。任一部分或兩個部分皆可包括水。

在某些實施例中，塗覆組合物包括以組合物之總重量計至少0.1 wt-%之量的氟聚合物。在某些實施例中，塗覆組合物包括以塗覆組合物之總重量計不大於1.0 wt-%、或不大於0.5 wt-%、或不大於0.2 wt-%之量的氟聚合物。

在某些實施例中，塗覆組合物包括以塗覆組合物之總重量計至少10 wt-%之量的水溶性聚合物。在某些實施例中，塗覆組合物包括以塗覆組合物之總重量計不大於20 wt-%、或不大於15 wt-%、或不大

於12 wt-%之量的水溶性聚合物。

在某些實施例中，塗覆組合物包括以塗覆組合物之總重量計至少80 wt-%之量的水。在某些實施例中，塗覆組合物包括以塗覆組合物之總重量計不大於90 wt-%之量的水。

在一些情況下，塗覆組合物中不使用有機溶劑。

在某些實施例中，塗覆組合物亦可包括水混溶性有機溶劑。對於兩部分系統，此視情況存在之組分可在任一部分或兩個部分中。適合之水混溶性有機溶劑的實例包括異丙醇、乙醇、甲醇、正丁醇、二丙二醇單甲醚、二丙二醇及其組合。使用時，以塗覆組合物之總重量計，水混溶性有機溶劑通常含量為至少10 wt-%。使用時，以塗覆組合物之總重量計，水混溶性有機溶劑通常含量不大於50 wt-%。

在某些實施例中，以塗覆組合物之總重量計，塗覆組合物包括0.1 wt-%至1.0 wt-%之量的氟聚合物、10 wt-%至20 wt-%之量的水溶性聚合物及80 wt-%至90 wt-%之量的水。熟習此項技術者應瞭解，將在此等範圍內選擇該等組分以使得組分之總量總計為100%。

在某些實施例中，塗覆組合物亦可包括一或多種添加劑。對於兩部分系統，此等視情況存在之添加劑可在任一部分或兩個部分中。適合之添加劑的實例包括香料、防腐劑、顏料、穩定劑、消泡劑、防污劑及其組合。使用時，此等添加劑中每一者之量容易由熟習此項技術者判定。

塗覆組合物可使用各種溶劑塗覆技術(例如噴霧、浸漬、塗抹等)中之任一者來施用。其可在室溫下簡單地乾燥以移除可包括在內之至少一部分水或有機溶劑。必要時，可在塗覆後將塗覆組合物加熱至高於室溫之溫度(例如130°C)以改良效能。

多層膜

本發明提供一種多層膜(multi-layered film)(亦即多層膜(multi-

layer film))。此膜包括：支撐襯墊；安置於該襯墊之表面上且包括水溶性黏著劑之層；直接安置於包括該水溶性黏著劑之該層上且包括水溶性聚合物之層；及包括氟聚合物之層。該等層較佳為連續的(亦即未經圖案化)。

圖1為本發明之例示性多層膜(100)的圖式，其展示包括氟聚合物之層(110)、包括水溶性聚合物之層(120)、包括水溶性黏著劑之層(130)及支撐襯墊(140)。圖2為圖1之例示性膜的圖式，其中襯墊(140)被移除且該膜施用於基板(200)上。

在某些實施例中，該等層經配置以使得包括氟聚合物之層形成最外層。在某些實施例中，水溶性聚合物與氟聚合物混合在一起以形成作為最外層之一個層。

氟聚合物及水溶性聚合物如上文所述。氟聚合物之各種組合及水溶性聚合物之各種組合可必要時以混合物或多層形式用於多層膜中。

在某些實施例中，包括氟聚合物之層的厚度為至少4微米。在某些實施例中，包括氟聚合物之層的厚度不大於8微米。

在某些實施例中，包括水溶性聚合物之層的厚度為至少50微米或至少100微米。在某些實施例中，包括水溶性聚合物之層的厚度不大於110微米。

若氟聚合物與水溶性聚合物在一個層中混合在一起，則通常，以總組合物重量計，氟聚合物以至少0.1 wt-%之量存在於層中，且水溶性聚合物以至少99 wt-%之量存在於層中。若其在一個層中混合在一起，則通常，以總組合物重量計，氟聚合物以不大於1.0 wt-%之量存在於層中，且水溶性聚合物以不大於99.9 wt-%之量存在於層中。必要時，本文所述之塗覆組合物可用於形成此混合層。

在某些實施例中，包括氟聚合物與水溶性聚合物之混合物的層

之厚度為至少50微米。在某些實施例中，包括氟聚合物與水溶性聚合物之混合物的層之厚度不大於110微米。

本發明之多層膜亦包括包含水溶性黏著劑之層。此水溶性黏著劑較佳與施用多層膜之表面上之油及油脂結合，藉此允許移除多層膜時至少部分移除油及油脂(例如隨黏著劑拉下)。或者，油及油脂可藉由溶解於水以及水溶性黏著劑中而完全洗去。

在某些實施例中，水溶性黏著劑為壓敏性黏著劑。較佳壓敏性黏著劑包括增黏之丙烯酸酯壓敏性黏著劑，諸如例如美國專利第3,865,770號中所揭示者。

在某些實施例中，包括水溶性黏著劑之層的厚度為至少22微米。在某些實施例中，包括水溶性黏著劑之層的厚度不大於25微米。

多層膜包括通常抗吸濕之支撐襯墊，且將經受住薄片轉化而無邊緣翹曲。例示性該種襯墊為120 g polycoat襯墊，其為在每一面上與5-10公克聚乙烯(PE)層合之雙面紙，且一個面經矽化。典型支撐襯墊之厚度為至少120微米，且經常不大於125微米。

多層膜亦可包括安置於膜之最外層上的視情況存在之保護性襯墊。較佳地，保護膜為將經由靜力黏著於膜之最外層的膜。例示性該種表面保護膜為可以商品名稱2CK01得自3M Company之帶靜電荷之聚乙烯膜。典型保護膜之厚度為至少25微米，且經常不大於60微米。

說明性實施例

1. 一種處理硬表面之方法，該方法包含：

提供包含以下之塗覆組合物：

氟聚合物；

水溶性聚合物；及

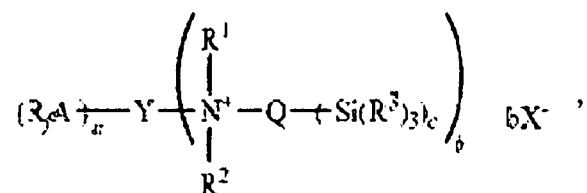
水；及

將該塗覆組合物施用於該硬表面以形成防油脂性及水溶性塗

層。

2. 如實施例1之方法，其中該塗覆組合物之該氟聚合物係選自氟胺基甲酸酯、氟(甲基)丙烯酸酯、氟矽烷及氟聚合物之群，其中該等氟聚合物併有大於四個六氟環氧丙烷(HFPO)單體單元。

3. 如實施例2之方法，其中該氟聚合物為式(I)化合物：



(I)

其中：

a、b及c獨立地為1至3之整數；

R_f為全氟化醚基；

A為鍵聯基團(較佳具有式--C_dH_{2d}ZC_gH_{2g}--，其中d及g獨立地為0至10之整數，且Z選自共價鍵、羰基、磺醯基、羧醯胺基、磺醯胺基、亞胺基羰基、亞胺基磺醯基、氧羰基、脲基、胺基甲酸酯基、碳酸酯基及羰氧基之群)；

Y為橋基(較佳具有1至10個碳原子及2至6之價數)，包含伸烷基、伸芳基或其組合(例如伸烷芳基或伸芳烷基)中之至少一者；

Q為連接基團(較佳具有1至10個碳原子及2至4之價數)，包含伸烷基、伸芳基或其組合(例如伸烷芳基或伸芳烷基)中之至少一者；

R¹及R²獨立地選自由氫原子、烷基、芳基及其組合(例如芳烷基或烷芳基，且較佳為芳烷基)組成之群；

各R³獨立地選自由羥基、烷氧基、醯基、醯氧基、鹵基及聚醚基組成之群；且

X⁻為選自無機陰離子、有機陰離子及其組合之群的相對離子。

4. 如實施例1之方法，其中該塗覆組合物之該氟聚合物包含至

少一個全氟化(C4-C6)烷基。

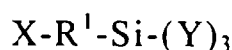
5. 如實施例4之方法，其中該氟聚合物包含一或多種具有至少兩個聚合單元之胺基甲酸酯寡聚物，其中該等寡聚物包含包括以下之組分之反應產物：

(a)一或多種多官能性異氰酸酯化合物；

(b)一或多種多元醇；

(c)一或多種選自碳氟化合物一元醇、視情況經取代之長鏈烴一元醇及其混合物之群的一元醇；及

(d)一或多種下式(II)之矽烷：



其中：

X為選自-NH₂、-SH、-OH或-NRH之異氰酸酯反應性基團，其中R選自苯基、直鏈及分支鏈脂族、脂環族及脂族酯基團之群；

R¹為伸烷基、伸雜烷基、伸芳烷基或伸雜芳烷基；且

各Y獨立地為羥基，選自烷氧基、醯氧基、雜烷氧基、雜醯氧基、鹵基及肟之群的可水解部分，或選自苯基、脂環族、直鏈脂族及分支鏈脂族之群的不可水解部分；

其中至少一個Y為可水解部分。

6. 如實施例1至5中任一者之方法，其中該水溶性聚合物係選自纖維素、聚乙烯醇、聚(甲基)丙烯酸、聚乳酸、澱粉、乙烯乙二醇、聚乙二醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯啉酮及其組合之群。

7. 如實施例1至6中任一者之方法，其中該水溶性聚合物之重量平均分子量為9,000至124,000道爾頓。

8. 如實施例7之方法，其中該水溶性聚合物之重量平均分子量為9,000至45,000道爾頓。

9. 如實施例8之方法，其中該水溶性聚合物之重量平均分子量

為9,000至10,000道爾頓。

10. 如實施例1至9中任一者之方法，其中該氟聚合物之含量為0.1 wt-%至1.0 wt-%。

11. 如實施例10之方法，其中該氟聚合物之含量為0.1 wt-%至0.5 wt-%。

12. 如實施例11之方法，其中該氟聚合物之含量為0.1 wt-%至0.2 wt-%。

13. 如實施例1至12中任一者之方法，其中該水溶性聚合物之含量為10 wt-%至20 wt-%。

14. 如實施例13之方法，其中該水溶性聚合物之含量為10 wt-%至15 wt-%。

15. 如實施例14之方法，其中該水溶性聚合物之含量為10 wt-%至12 wt-%。

16. 如實施例1至15中任一者之方法，其中該組合物進一步包含水混溶性有機溶劑。

17. 如實施例16之方法，其中該水混溶性有機溶劑係選自異丙醇、乙醇、甲醇、正丁醇、二丙二醇單甲醚、二丙二醇及其組合之群。

18. 如實施例1至17中任一者之方法，其中該組合物進一步包含選自香料、防腐劑、顏料、穩定劑、消泡劑、防污劑及其組合之群的添加劑。

19. 如實施例1至18中任一者之方法，其中該組合物在兩個部分中，其中一個部分包含該氟聚合物，一個部分包含該水溶性聚合物，且一個或兩個部分包括該水。

20. 如實施例1至19中任一者之方法，其呈可噴霧組合物形式。

21. 一種多層膜，其包含：

支撐襯墊；

安置於該襯墊之表面上且包含水溶性黏著劑之層；

直接安置於包含該水溶性黏著劑之該層上且包含水溶性聚合物之層；及

包含氟聚合物之層；

其中該等層經配置以使得包含該氟聚合物之該層形成最外層，或該水溶性聚合物與該氟聚合物混合在一起以形成作為最外層之一個層。

22. 如實施例21之膜，其中該水溶性黏著劑為壓敏性黏著劑。

23. 如實施例22之膜，其中該壓敏性黏著劑包含增黏之丙烯酸酯壓敏性黏著劑。

24. 如實施例21至23中任一者之膜，其中包含該氟聚合物之該層的厚度為4微米至8微米。

25. 如實施例21至24中任一者之膜，其中包含該水溶性聚合物之該層的厚度為50微米至110微米。

26. 如實施例25之膜，其中包含該水溶性黏著劑之該層的厚度為22微米至25微米。

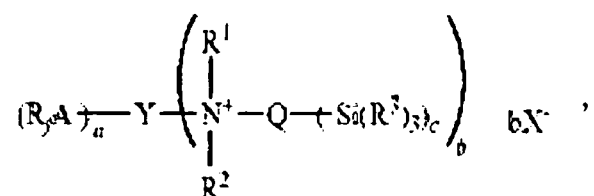
27. 如實施例21至26中任一者之膜，其中該支撐襯墊之厚度為120微米至125微米。

28. 如實施例21至27中任一者之膜，其進一步包含安置於該最外層上之保護性襯墊。

29. 如實施例28之膜，其中該保護層之厚度為25微米至60微米。

30. 如實施例21至29中任一者之膜，其中該氟聚合物係選自氟胺基甲酸酯、氟(甲基)丙烯酸酯、氟矽烷及氟聚合物之群，其中該等氟聚合物併有大於四個六氟環氧丙烷(HFPO)單體單元。

31. 如實施例30之膜，其中該氟聚合物為式(I)化合物：



(I)

其中：

a、b及c獨立地為1至3之整數；

R_f為全氟化醚基；

A為鍵聯基團(較佳具有式--C_dH_{2d}ZC_gH_{2g}--，其中d及g獨立地為0至10之整數，且Z選自共價鍵、羰基、磺醯基、羧醯胺基、磺醯胺基、亞胺基羰基、亞胺基磺醯基、氧羰基、脲基、胺基甲酸酯基、碳酸酯基及羰氧基之群)；

Y為橋基(較佳具有1至10個碳原子及2至6之價數)，包含伸烷基、伸芳基或其組合(例如伸烷基或伸芳基)中之至少一者；

Q為連接基團(較佳具有1至10個碳原子及2至4之價數)，包含伸烷基、伸芳基或其組合(例如伸烷基或伸芳基)中之至少一者；

R¹及R²獨立地選自由氫原子、烷基、芳基及其組合(例如芳基或烷基，且較佳為芳基)組成之群；

各R³獨立地選自由羥基、烷氧基、醯基、醯氧基、鹵基及聚醚基組成之群；且

X⁻為選自無機陰離子、有機陰離子及其組合之群的相對離子。

32. 如實施例21至29中任一者之膜，其中該氟聚合物包含至少一個全氟化(C4-C6)烷基。

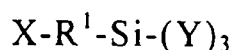
33. 如實施例32之膜，其中該氟聚合物包含一或多種具有至少兩個聚合單元之胺基甲酸酯寡聚物，其中該等寡聚物包含包括以下之組分之反應產物：

(a)一或多種多官能性異氰酸酯化合物；

(b)一或多種多元醇；

(c)一或多種選自碳氟化合物一元醇、視情況經取代之長鏈烴一元醇及其混合物之群的一元醇；及

(d)一或多種下式(II)之矽烷：



其中：

X為選自-NH₂、-SH、-OH或-NRH之異氰酸酯反應性基團，其中R選自苯基、直鏈及分支鏈脂族、脂環族及脂族酯基團之群；

R¹為伸烷基、伸雜烷基、伸芳烷基或伸雜芳烷基；且

各Y獨立地為羥基，選自烷氧基、醯氧基、雜烷氧基、雜醯氧基、鹵基及肟之群的可水解部分，或選自苯基、脂環族、直鏈脂族及分支鏈脂族之群的不可水解部分；

其中至少一個Y為可水解部分。

34. 如實施例21至33中任一者之膜，其中該水溶性聚合物係選自纖維素、聚乙烯醇、聚(甲基)丙烯酸、聚乳酸、澱粉、乙烯乙二醇、聚乙二醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯啉酮及其組合之群。

35. 如實施例21至34中任一者之膜，其中該水溶性聚合物之重量平均分子量為9,000至124,000道爾頓。

36. 如實施例35之膜，其中該水溶性聚合物之重量平均分子量為9,000至45,000道爾頓。

37. 如實施例36之膜，其中該水溶性聚合物之重量平均分子量為9,000至10,000道爾頓。

實例

本發明之目的及優點進一步藉由以下實例來說明，但此等實例中所述之特定材料及其量以及其他條件及細節不應解釋為過度地限制本發明。

以下實例僅用於說明性目的且不欲以任何方式限制隨附申請專利範圍之範疇。除非另外註明，否則實例中之所有份數、百分比、比率及其類似物均以重量計。所用之單位縮寫包括min =分鐘，h =小時，g =公克，wt =重量，cm =公分。除非另有規定，否則材料自Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI獲得。

聚合物之水溶性測試

使用0.1-0.15公克聚合物之樣品產生10%水溶液且接著用5號邁耶桿(MEYER ROD)(Eureka Techno Services, India)將此整個溶液塗覆於如所供應之5 cm×13 cm (2吋×5吋)不鏽鋼板(購自Chem Instruments Inc., Fairfield, OH)上。接著將該板完全浸入50℃水中，同時在有蓋皮氏培養皿中靜止不動。定期檢查板且當膜完全移除時記錄時間。水溶性聚合物為在30分鐘內自板完全移除之材料。定義亦要求聚合物能夠以連續均勻膜形式塗覆板。

測試六種聚合物之水溶性，結果在表1中。

表1

聚合物描述	在50℃下完全移除膜所需之時間	水可溶?
購自Sigma Aldrich之PVA顆粒(MW 9,000-10,000公克/莫耳)	6-7分鐘	是
購自SD Fine-Chem Ltd., Mumbai, India之PVA粉末(85,000-124,000公克/莫耳/86-89%水解)	11-12分鐘	是
PSA黏著劑(美國專利第3,865,770號之實例7，丙烯酸正丁酯/丙烯酸(75/25 wt.%))	20分鐘	是
以 3M STAIN BLOCKER CONCENTRATE FX-369 購自 3M Company, St.Paul, MN之酚性樹脂	不會連續或均勻地塗覆於鋼板上。去除粉末。	否
抗染色劑，以3M STAIN BLOCKER FC-661購自3M Company之酚性樹脂與甲基丙烯酸樹脂之摻合物	不會連續或均勻地塗覆於鋼板上。去除粉末。	否
以Sam-83/FC-672購自3M Company之甲基丙烯酸樹脂	不會連續或均勻地塗覆於鋼板上。去除粉末。	否

表面張力測試

使用數位分析天平，將該樣品添加至8 oz廣口玻璃缸中，接著用去離子水稀釋至100.00公克總重量，得到0.1 wt.%含固量之總濃度。用磁力攪拌棒攪拌樣品5分鐘，接著將各樣品之20 ml等分試樣傾倒於壓蓋罐中並使其靜置30分鐘，隨後量測。在20℃下使用Kruss (Hamburg, Germany)型號K12張力計進行靜態表面張力量測。測試四種樣品，結果如下：陰離子性氟聚合物(氟胺基甲酸酯矽烷聚合物，以商品名稱「SRC-220」購自3M Company, St. Paul, MN，15 wt %含固量)，45.0達因/公分(0.045 N/m)；陽離子性氟聚合物(如美國專利第8,080,170號之實例1中所述之水性陽離子性氟化醚矽烷聚合物分散液，以50 wt %含固量初始供應)，19.7達因/公分(0.0197 N/m)；聚合非離子性氟界面活性劑，以商品名稱「FC-4430」購自3M Company，20.8達因/公分(0.0208 N/m)；及另一聚合非離子性氟界面活性劑(CF₃(CF₂)₄SO₂N(CH₃)(CH₂CH₂O)_{7.5}OCH₃)，21.2達因/公分(0.0212 N/m)。

樣品製備及土壤測試

使用如所供應之5 cm×13 cm (2吋×5吋)不鏽鋼板(購自Chem Instruments Inc., Fairfield, OH)製備樣品。施用膜或塗層後，在200℃下使樣品曝露於加熱之芥子油(以DHARA購自Mother Dairy, India)持續2小時。該曝露由在電加熱油浴(10 cm直徑×7 cm高度)中加熱油且該板直接置於油浴之上組成。用研鉢及研棒研磨0.5 g或1 g(視測試而定)路旁黏土污物之樣品且將其均勻地噴撒於曝露於油之板上。在桌上輕敲該板五次以去掉鬆散污物。此為用於除比較實例G及H以及實例8及9以外之所有實例之方法。

比較實例A以及實例1及2

將如樣品製備及土壤測試下所述之兩個板各分成兩個一半，一

半保持未經塗覆且另一半經塗覆。塗覆由首先用邁耶桿施用PVA (聚乙烯醇)塗層組成。不使用添加之黏著劑。PVA自SD Fine-Chem Ltd., Mumbai, India獲得(85,000-124,000 MW/86-89%水解)。接著自霧化噴霧器向此等板噴灑陰離子性氟聚合物(如所供應之SRC-220分散液(氟胺基甲酸酯矽烷聚合物，購自3M Company, St.Paul, MN))或陽離子性氟聚合物(如美國專利第8,080,170號之實例1中所述之水性陽離子性氟化醚矽烷聚合物分散液)。在25℃下乾燥/固化經塗覆之樣品24小時。PVA加上SRC-220之乾重小於0.1 g。

使該等板曝露於加熱之油，將0.5 g污物均勻地噴撒於各一半上且如樣品製備及土壤測試下所述震盪板。將移除之污物稱量以測定殘餘污物。殘餘污物之重量展示於表2中，其展示經塗覆之表面所帶之污物(此反映所黏著油之量)為比較對照樣品之約1/7-1/8。藉由將樣品浸漬於充滿水之燒杯中若干分鐘來檢查易於清潔性/易於移動性。對照組仍髒，而經塗覆之板易於清潔。

表2

實例	描述	殘餘污物公克數(%)
比較實例A	無塗層之對照	0.290 (58%)
實例1	在PVA上經陰離子性氟聚合物塗覆	0.040 (8%)
實例2	在PVA上經陽離子性氟聚合物塗覆	0.037 (7%)

比較實例B及實例3-6

此等實例組成噴霧於板上作為一個層之氟聚合物與PVA之摻合物。如上述比較實例A以及實例1及2中製備及測試板，但其中對照組改為使用完整板以替代分成一半。在完整板上進行無塗層之對照(比較實例B)且產生如比較實例1之類似結果(60%殘餘污物相對於58%)。

實例3

此實例由以下步驟組成：在連續人工攪拌下用玻璃棒混合來自SD Fine-Chem Ltd., Mumbai, India之50 g 10重量%含固量PVA粉末

(85,000-124,000 MW/86-89%水解)與0.35 g陰離子性氟聚合物(如所供應之SRC-220分散液(氟胺基甲酸酯矽烷聚合物，購自3M Company, St.Paul, MN))之摻合物30分鐘，及將該摻合物噴灑於樣品製備及土壤測試下所述之未經塗覆之鋼板上。乾燥後，測得塗層之總重量小於0.1 g。在25℃下乾燥該等板2小時。將污物(1.0公克)用於完整板。結果在表3中。

實例4

此實例與實例3相同，但在130℃下乾燥板3分鐘，隨後在25℃下進一步靜置15分鐘。結果在表3中。

實例5

此實例與實例3相同，但其中改為使用十倍多之SRC-220 (3.5 g)。結果在表3中。

實例6

此實例與實例5相同，但在130℃下乾燥板3分鐘，隨後在25℃下進一步靜置15分鐘。結果在表3中。

表3

實例	描述	乾燥溫度(℃)	殘餘污物公克數(%)
比較實例B	無塗層	25	0.60 (60%)
實例3	PVA與氟聚合物之摻合物	25	0.32 (32%)
實例4	PVA與氟聚合物之摻合物	130	0.10 (10%)
實例5	PVA與氟聚合物之摻合物	25	0.32 (32%)
實例6	PVA與氟聚合物之摻合物	130	0.12 (12%)

比較實例C-F及實例7

實例7及比較實例C-E說明氟聚合物與PVA之組合在減少拾取之污物及增加用水清潔後所移除之污物中之重要性。比較實例F說明氟聚合物較佳不為氟界面活性劑。結果在表4中。

實例7組成0.35 g SRC-220與來自SD Fine-Chem Ltd., Mumbai, India之50 g 10重量%含固量PVA粉末(85,000-124,000 MW/86-89%水

解)之摻合物，將其作為一個層噴灑於樣品製備及土壤測試下所述之完整鋼板上。接著在25°C下乾燥塗層24小時。測得噴灑於板上之總乾重為約0.04 g。接著使板曝露於油，將1.0 g污物均勻地噴撒於板上，在桌上輕敲板五次且如實例3-6中測定殘餘污物%。然而，在此實例中，將板進一步浸漬於一燒杯水中且使其靜止不動20分鐘並測定清潔%。清潔百分比(%)定義為 $100 \times (\text{浸漬於水中20分鐘後所移除之污物公克數}) / (\text{震盪後殘餘於板上之污物公克數})$ 。

比較實例C為無塗層之對照。比較實例D與實例7相同，但其中改為不使用PVA。比較實例D中之SRC-220不完全覆蓋板表面，因為不可能將材料均勻地塗覆於板上。此有助於解釋如下事實：比較實例D(僅氟聚合物)之殘餘污物為35%相對於實例7(與PVA摻合之氟聚合物更易黏著及塗覆)之11%。比較實例E與實例7相同，但其中改為不使用SRC-220。比較實例F與實例7相同，但其中改為以相同%含固量用氟界面活性劑FC-4430 (購自3M Company, St.Paul, MN)替換SRC-220。

表4

實例	描述	殘餘污物公克數(%)	於水中20分鐘後所移除之污物公克數(%)
比較實例C	無塗層	0.45 (45)	0.030 (7)
比較實例D	氟聚合物，但無PVA	0.35 (35)	*0.039 (11)
比較實例E	PVA，但無氟聚合物	0.37 (37)	0.11 (30)
比較實例F	氟聚合物及PVA，但氟聚合物為氟界面活性劑	0.49 (49)	0.12 (24)
實例7	氟聚合物及PVA	0.11 (11)	0.07 (64)

*塗層不完全覆蓋板之表面，因為不可能將材料均勻地塗覆於板上

比較實例G-H及實例8-9

此等實例說明黏著劑層之優點，其不僅允許易於施用多層層合物，而且有能力將層合物施用於受污染表面上並隨後移除該污染。為

簡單起見，不使用氟聚合物以說明黏著劑之作用。

首先藉由用手指均勻地塗抹0.5 g蠟以模擬受污染板(亞硫酸氫鉬、石墨、PTFE、矽酮及合成油之摻合物，以商品名稱FB-300購自Molygraf, India)來塗覆樣品製備及土壤測試下所述之板。塗覆該蠟後，用手使用橡皮棍將具有黏著劑之PVA膜層合於蠟表面上。使用兩個PVA黏著劑膜(A及B)。PVA A膜以膜形式以商品名稱POVAL H購自Kuraray (Houston, TX)(35微米厚)。PVA B膜由購自Sigma Aldrich之顆粒(100微米乾膜)(MW 9,000-10,000公克/莫耳)製備，在25℃下在磁力攪拌下將該等顆粒溶解於水中30分鐘以製備10重量%溶液。使用實驗室規模棒塗機在聚乙烯襯底上由此溶液製備膜且使其在25℃下乾燥隔夜。用於膜A與膜B兩者之黏著劑為與增黏劑組合之部分經烷醇胺中和之水可分散性丙烯酸酯。所用之壓敏性黏著劑(PSA)為經以下改良之美國專利第3,865,770號之實例7的黏著劑：使用甲基二乙醇胺以替代DMP 400且使用每百份共聚物72份增黏劑以替代100份。分開澆鑄PVA膜(122 g)，接著將27公克黏著劑層合於襯墊上。接著將PVA膜層合於黏著劑上。接著自襯墊取下PVA加黏著劑層合物且使用橡皮棍施用於含油脂板上。接著在130℃下乾燥該等板3分鐘及在25℃下乾燥14小時。接著在25℃下將板置於超音波浴(EQUITRON, Medica Instrument Company, Mumbai, India；型號8442.150.5，頻率53 Hz)中10分鐘且測定經乾燥板之重量(黏著劑之乾燥厚度為28-32微米/26.8公克)。比較實例G-H不具有黏著劑，而實例8-9具有黏著劑。實例8及9僅在PVA之來源及類型方面不同，比較實例G及H亦如此。結果在表5中。

表5

實例	描述	所移除之蠟及黏著劑(%)
比較實例G	PVA A，但無黏著劑	27
實例8	PVA A及黏著劑	97、91(雙份樣品)
比較實例H	PVA B，但無黏著劑	27
實例9	PVA B及黏著劑	88、85(雙份樣品)

實例10-12

完全如實例3中進行此等摻合物實例，但使用表6中所列之氟聚合物與實例3中所用之PVA的摻合物。該摻合物含有0.1重量%氟化學固體。所有三種氟聚合物均購自3M Company, St.Paul, MN。將摻合物噴灑於樣品製備及土壤測試下所述之未經塗覆之鋼板上。乾燥後，測得塗層之總重量小於0.1 g。在25℃下乾燥該等板2小時。將污物(1.0公克)用於完整板。乾燥方案為130℃持續3分鐘，隨後25℃持續15分鐘。

表6

實例	描述	殘餘污物公克數(%)
實例10	PVA與PM-1396 (陰離子性氟化學胺基甲酸酯乳液)之摻合	0.23 (23%)
實例11	PVA與PM-4700 (陰離子性聚丙烯酸酯氟化學水性乳液)之摻合物	0.24 (24%)
實例12	PVA與PM-490 (水性氟化學胺基甲酸酯乳液)之摻合物	0.24 (24%)

本文所列舉之專利、專利文獻及公開案的完整揭示內容以全文引用的形式併入本文中，就如同每一者個別地併入一般。在不脫離本發明之範疇及精神的情況下本發明之各種修改及變更將變得為熟習此項技術者顯而易知。應瞭解，本發明不欲過度地受本文所闡述之說明性實施例及實例限制且該等實例及實施例僅以實例之方式以意欲僅受如下本文所闡述之申請專利範圍限制的本發明之範疇呈現。

【符號說明】

- 100 多層膜
- 110 包括氟聚合物之層
- 120 包括水溶性聚合物之層
- 130 包括水溶性黏著劑之層
- 140 支撐襯墊/襯墊
- 200 基板

發明摘要

※ 申請案號：102146991

※ 申請日：102/12/18

※IPC 分類：
C09K 3/00 (2006.01)
C09D 201/04 (2006.01)
B32B 27/06 (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01)
B05D 5/08 (2006.01)

【發明名稱】

供易於清潔表面之塗覆組合物及多層膜

COATING COMPOSITIONS AND MULTI-LAYERED FILMS FOR
EASY-TO-CLEAN SURFACES

【中文】

本發明提供一種塗覆組合物及多層膜，兩者皆包括氟聚合物及水溶性聚合物。

【英文】

A coating composition and a multi-layered film, both of which include a fluoropolymer and a water-soluble polymer.

圖式

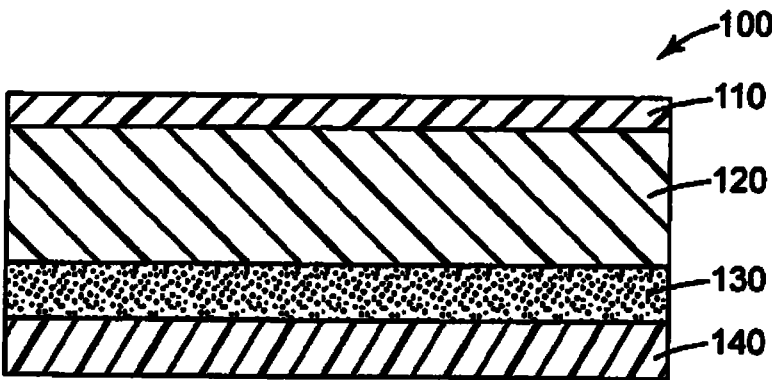


圖1

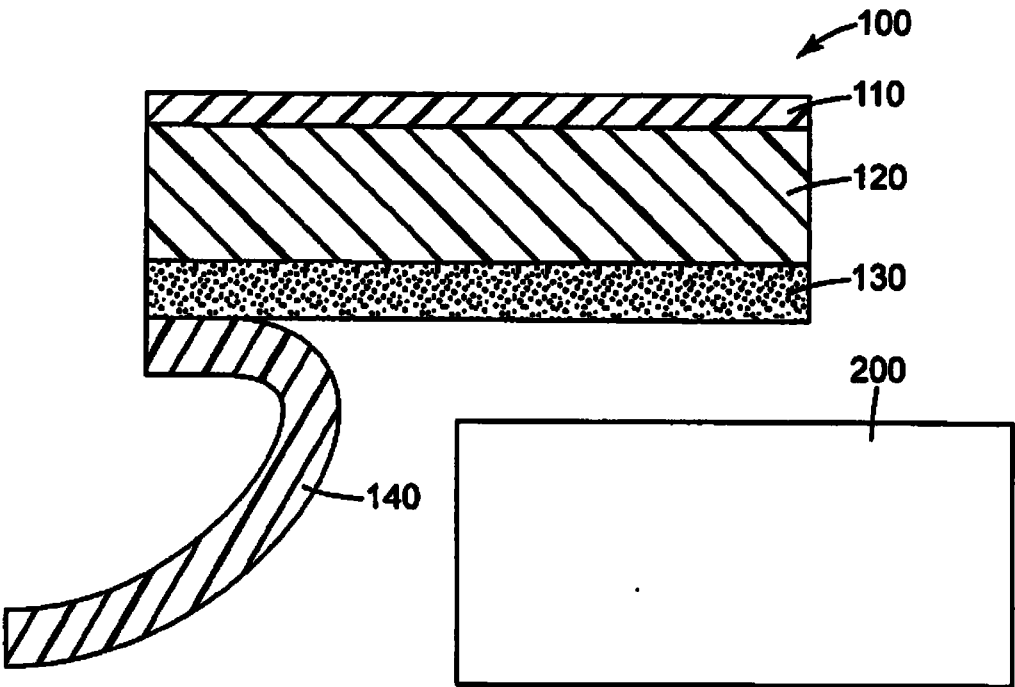


圖2

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100	多層膜
110	包括氟聚合物之層
120	包括水溶性聚合物之層
130	包括水溶性黏著劑之層
140	支撐襯墊/襯墊
200	基板

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

申請專利範圍

1. 一種處理硬表面之方法，該方法包含：

提供包含以下之塗覆組合物：

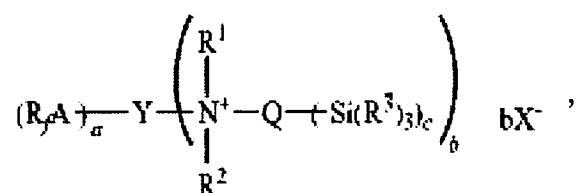
0.1 wt-%至1.0 wt-%之氟聚合物，其係選自氟胺基甲酸酯、氟(甲基)丙烯酸酯、氟矽烷及氟聚合物之群，該等氟聚合物具有大於四個六氟環氧丙烷(HFPO)單體單元，其中藉由對於20℃下水中0.1 wt-%之氟聚合物而言大於25達因/公分之表面張力來定義，該氟聚合物不為氟界面活性劑；

10 wt-%至20 wt-%之水溶性聚合物，其具有9,000至124,000道爾頓之重量平均分子量；及

水；其中所述重量百分比係以該塗覆組合物之總重量計；及

將該塗覆組合物施用於該硬表面以形成防油脂性及水溶性塗層。

2. 如請求項1之方法，其中該氟聚合物為式(I)化合物：



(I)

其中：

a、b及c獨立地為1至3之整數；

R_f 為全氟化醚基；

A為鍵聯基團；

Y為包含伸烷基、伸芳基或其組合中之至少一者的橋基；

Q為包含伸烷基、伸芳基或其組合中之至少一者的連接基

團；

R^1 及 R^2 獨立地選自由氫原子、烷基、芳基及其組合組成之群；

各 R^3 獨立地選自由羥基、烷氧基、鹼基、鹼氧基、鹵基及聚醚基組成之群；且

X^- 為選自無機陰離子、有機陰離子及其組合之群的相對離子。

3. 如請求項1之方法，其中該塗覆組合物之該氟聚合物包含至少一個全氟化(C4-C6)烷基。
4. 如請求項3之方法，其中該氟聚合物包含一或多種具有至少兩個聚合單元之胺基甲酸酯寡聚物，

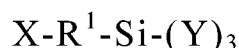
其中該等寡聚物包含包括以下之組分之反應產物：

(a)一或多種多官能性異氰酸酯化合物；

(b)一或多種多元醇；

(c)一或多種選自碳氟化合物一元醇、視情況經取代之長鏈烴一元醇及其混合物之群的一元醇；及

(d)一或多種下式(II)之矽烷：



其中：

X 為選自 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-OH$ 或 $-NRH$ 之異氰酸酯反應性基團，其中 R 選自苯基、直鏈及分支鏈脂族、脂環族及脂族酯基團之群；

R^1 為伸烷基、伸雜烷基、伸芳烷基或伸雜芳烷基；且

各 Y 獨立地為羥基，選自烷氧基、鹼氧基、雜烷氧基、雜鹼氧基、鹵基及肟之群的可水解部分，或選自苯基、脂環族、直鏈脂族及分支鏈脂族之群的不可水解部分；

其中至少一個Y為可水解部分。

5. 如請求項1之方法，其中該塗覆組合物之該水溶性聚合物係選自纖維素、聚乙烯醇、聚(甲基)丙烯酸、聚乳酸、澱粉、乙烯乙二醇、聚乙二醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯啉酮及其組合之群。
6. 如請求項1之方法，其中該氟聚合物之含量為0.1 wt-%至0.5 wt-%。
7. 如請求項1之方法，其中該塗覆組合物之該水的含量為80 wt-%至90 wt-%。
8. 如請求項1之方法，其中該塗覆組合物進一步包含水混溶性有機溶劑。
9. 如請求項8之方法，其中該水混溶性有機溶劑係選自異丙醇、乙醇、甲醇、正丁醇、二丙二醇單甲醚、二丙二醇及其組合之群。
10. 一種多層膜，其包含：

支撐襯墊；

安置於該襯墊之表面上且包含水溶性黏著劑之層；

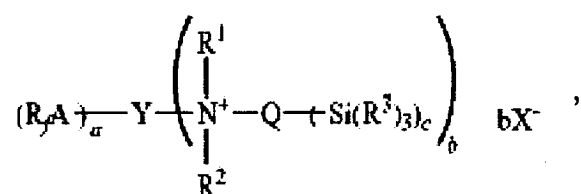
直接安置於包含該水溶性黏著劑之該層上且包含水溶性聚合物之層，該水溶性聚合物具有9,000至124,000道爾頓之重量平均分子量；及

包含氟聚合物之層，該氟聚合物選自氟胺基甲酸酯、氟(甲基)丙烯酸酯、氟矽烷及氟聚合物之群，其中該等氟聚合物具有大於四個六氟環氧丙烷(HFPO)單體單元，其中藉由對於20℃下水中0.1 wt-%之氟聚合物而言大於25達因/公分之表面張力來定義，該氟聚合物不為氟界面活性劑；

其中該等層經配置以使得包含該氟聚合物之該層形成最外

層，或該水溶性聚合物與該氟聚合物混合在一起以形成作為最外層之一個層。

11. 如請求項10之多層膜，其中該水溶性黏著劑為壓敏性黏著劑。
12. 如請求項10之多層膜，其中包含該氟聚合物之該層的厚度為4微米至8微米；包含該水溶性聚合物之該層的厚度為50微米至110微米；包含該水溶性黏著劑之該層的厚度為22微米至25微米；且該支撐襯墊之厚度為120微米至125微米。
13. 如請求項10之多層膜，其進一步包含安置於該最外層上之保護性襯墊。
14. 如請求項10之多層膜，其中該氟聚合物為式(I)化合物：



(I)

其中：

a、b及c獨立地為1至3之整數；

R_f 為全氟化醚基；

A為鍵聯基團；

Y為包含伸烷基、伸芳基或其組合中之至少一者的橋基；

Q為包含伸烷基、伸芳基或其組合中之至少一者的連接基團；

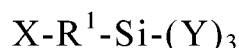
R^1 及 R^2 獨立地選自由氫原子、烷基、芳基及其組合組成之群；

各 R^3 獨立地選自由羥基、烷氧基、醯基、醯氧基、鹵基及聚醚基組成之群；且

X^- 為選自無機陰離子、有機陰離子及其組合之群的相對離

子。

15. 如請求項10之多層膜，其中該水溶性聚合物係選自纖維素、聚乙烯醇、聚(甲基)丙烯酸、聚乳酸、澱粉、乙烯乙二醇、聚乙二醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯啉酮及其組合之群。
16. 如請求項10之多層膜，其中該氟聚合物包含至少一個全氟化(C4-C6)烷基。
17. 如請求項16之多層膜，其中該氟聚合物包含一或多種具有至少兩個聚合單元之胺基甲酸酯寡聚物，其中該等寡聚物包含包括以下之組分之反應產物：
 - (a)一或多種多官能性異氰酸酯化合物；
 - (b)一或多種多元醇；
 - (c)一或多種選自碳氟化合物一元醇、視情況經取代之長鏈烴一元醇及其混合物之群的一元醇；及
 - (d)一或多種下式(II)之矽烷：



其中：

X為選自-NH₂、-SH、-OH或-NRH之異氰酸酯反應性基團，其中R選自苯基、直鏈及分支鏈脂族、脂環族及脂族酯基團之群；

R¹為伸烷基、伸雜烷基、伸芳烷基或伸雜芳烷基；且

各Y獨立地為羥基，選自烷氧基、醯氧基、雜烷氧基、雜醯氧基、鹵基及肟之群的可水解部分，或選自苯基、脂環族、直鏈脂族及分支鏈脂族之群的不可水解部分；

其中至少一個Y為可水解部分。