



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102083876 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 01

(21) 申请号 200980126789. 2

008J 3/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 06. 18

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/078, 619 2008. 07. 07 US

US 5646201 A, 1997. 07. 08, 说明书第 5 栏第 48-55 行.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2011. 01. 06

US 6680357 B1, 2004. 01. 20, 说明书第 4 栏第 50 行 - 第 6 栏第 19 行.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2009/047769 2009. 06. 18

US 2006/0210715 A1, 2006. 09. 21, 说明书第 0027 段.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/005756 EN 2010. 01. 14

US 2006/0264563 A1, 2006. 11. 23, 说明书第 0015-0045 段.

审查员 张晓默

(73) 专利权人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 K·A·伍德 L·黑达利 M·杜拉利

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 张宜红

(51) Int. Cl.

C08F 259/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

具有改进的薄膜成形性的氟聚合物水性混杂
组合物

(57) 摘要

本发明涉及由接种乳液聚合方法制成的多种水性的氟聚合物混杂组合物, 该组合物具有改进的膜形成特性。该种子是一种氟聚合物分散体。向该接种分散体中顺序地加入了至少两种不同的单体组合物。这些单体组合物优选地包括丙烯酸单体。针对与该氟聚合物分散体的可混合性来选择该第一单体组合物。选择该第二单体组合物具有低于 30℃ 的玻璃化转变温度 (T_g)。最终的组合物可以被配制来制造具有低于 5℃ 的最低成膜温度 (MFFT) 以及 50g/L 的最大 VOC 的涂层。该组合物对于涂层和薄膜是尤其有用的。

1. 一种稳定的水性氟聚合物混杂组合物,包括:
 - a) 一种氟聚合物
 - b) 与所述氟聚合物可混合的一种第一乙烯基聚合物;以及
 - c) 具有与所述第一乙烯基聚合物不同的组成并且具有低于 30°C 的 T_g 的一种第二乙烯基聚合物;以及
 - d) 可任选地多种其他乙烯基聚合物,其中所述氟聚合物分散体具有低于 20°C 的最低成膜温度(MFFT)。
2. 如权利要求 1 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中所述第一和第二乙烯基聚合物中的至少一种包括一种丙烯酸类聚合物。
3. 如权利要求 2 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中所述丙烯酸类聚合物是丙烯酸类共聚物。
4. 如权利要求 1 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中所述第一和第二乙烯基聚合物两者都包括一种丙烯酸类聚合物。
5. 如权利要求 4 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中所述丙烯酸类聚合物是丙烯酸类共聚物。
6. 如权利要求 1 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中所述第一和第二乙烯基聚合物两者都由一种丙烯酸类聚合物组成。
7. 如权利要求 6 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中所述丙烯酸类聚合物是丙烯酸类共聚物。
8. 如权利要求 1 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中所述氟聚合物包括 50 到 100 重量百分比的偏二氟乙烯单元、0 到 30 重量百分比的六氟乙基单元以及 0 到 30 重量份的与偏二氟乙烯可共聚的乙烯基单体单元。
9. 如权利要求 8 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,包括 70 到 100 重量百分比的偏二氟乙烯单元。
10. 如权利要求 1 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中所述氟聚合物具有通过差示扫描热量法所测量的,第二热量,低于 30J/g 的熔化热。
11. 如权利要求 1 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中所述第一和第二乙烯基聚合物在该组合物中存在的比率是在 10:90 与 90:10 之间。
12. 如权利要求 1 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中所述第一和第二乙烯基聚合物在该组合物中存在的比率是在 25:75 与 75:25 之间。
13. 如权利要求 1 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中所述第一乙烯基聚合物包括:至少 70 重量百分比的选自下组的单体,该组的构成为:乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯以及丙烯腈;以及少于 10wt% 的羟基官能单体、酸官能单体、苯乙烯或者 α -甲基苯乙烯。
14. 如权利要求 1 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中所述第二乙烯基聚合物具有从 -50°C 到 20°C 的 T_g 。
15. 如权利要求 14 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中所述第二乙烯基聚合物具有从 0°C 到 20°C 的 T_g 。
16. 如权利要求 1 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,该组合物包括:从 20 到 300

重量份的总乙烯基单体 /100 重量份氟聚合物。

17. 如权利要求 16 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,该组合物包括:从 60 到 150 重量份的总乙烯基单体 /100 重量份氟聚合物。

18. 如权利要求 1 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中这些乙烯基聚合物中的至少一种是梯度共聚物。

19. 一种用于形成对环境友好的氟聚合物混杂组合物的方法,该方法包括以下步骤:

a) 形成一种水性的氟聚合物种子分散体,其中这些氟聚合物颗粒具有小于 300nm 的粒度;

b) 顺序地在所述氟聚合物的存在下将至少两种不同的乙烯基单体组合物聚合,以形成一种稳定的氟聚合物组合物;

其中该第一乙烯基单体组合物形成了一种与所述氟聚合物可混合的聚合物;并且该第二乙烯基单体组合物形成了一种具有低于 30° C 的 T_g 的聚合物;并且其中所述氟聚合物组合物具有低于 20° C 的最低成膜温度(MFFT)。

20. 一种涂层组合物,包括如权利要求 1 所述的稳定的水性氟聚合物混杂组合物,其中所述涂层组合物具有低于 20° C 的最低成膜温度以及低于 50g/(升-水)的 VOC。

21. 如权利要求 20 所述的涂层组合物,进一步包括 UV 稳定剂、pH 调节剂、着色剂、水溶性树脂、流变控制添加剂和增稠剂、颜料增量剂、以及填充剂。

22. 如权利要求 20 所述的涂层组合物,其中一种外部的交联剂被加入该涂层组合物中。

具有改进的薄膜成形性的氟聚合物水性混杂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及由接种乳液聚合方法制成的多种水性的氟聚合物混杂组合物,该组合物具有改进的膜形成特性。该种子是一种氟聚合物分散体。向该接种分散体中顺序地加入了至少两种不同的单体组合物。这些单体组合物优选地包括丙烯酸单体。针对与该氟聚合物分散体的可混合性来选择该第一单体组合物。选择该第二单体组合物具有低于 30℃ 的玻璃化转变温度 (T_g)。最终的组合物可以被配制来制造具有低于 5℃ 的最低成膜温度 (MFFT) 以及 50g/L 的最大 VOC 的涂层。该组合物对于涂层和薄膜是尤其有用的。

背景技术

[0002] 基于氟聚合物的涂层和薄膜因为出色的特性而被广泛使用。例如,基于 70% 到 80% 聚偏二氟乙烯 (PVDF) 树脂的涂层和薄膜(剩余部分为选定的丙烯酸树脂)由于其出色的户外耐候性特性以及其他特性(如耐化学性和可成形性)而被众所周知。另一类别的基于氟聚合物的涂层(基于不同的氟化丙烯酸单体)由于防涂鸦和耐污染特性而被众所周知。

[0003] 对于保持了这些优异特性但是可以通过更环境友好的方法制造的基于氟聚合物的涂层和薄膜存在一种需要。例如,基于 PVDF 的涂料常见地包含高水平的有机溶剂,这些溶剂被用于溶解或分散 PVDF 树脂。这些有机溶剂典型地被分类为挥发性有机化合物 (VOC) 并且在使用中受到制约。得到基于 PVDF 的涂层和薄膜的一些其他途径可能不涉及溶剂、但是会涉及高能耗的高温烘烤或者熔融加工步骤。

[0004] 基于 PVDF 的水性组合物与基于溶剂的系统相比是更加环境友好的。此类混杂组合物(即包含多于一种类型聚合物的组合物)在例如 US 5,804,650 中被示出。JP 2003231722 描述了三层的核-壳组合物,该组合物包括两种在分子量上不同的氟共聚物以及一种单一的丙烯酸单体组合物。US 5,349,003 和 US 5,646,201 描述了偏二氟乙烯/丙烯酸类组合物。US 6,680,357 和 US 2006264563 提及了使用两种或更多种不同丙烯酸单体组合物的可能性,其目的是为了创造不同的形态。既没有对这些相的性质的描述,也没有多原料系统的实例。

[0005] 这些混杂组合物可以由最低成膜温度 (MFFT) 表征,该最低成膜温度是该分散体将以其纯净形式形成一个连续薄膜的最低温度。MFFT 是纯净分散体以及配制分散体两者的一种物理特性并且可以在一个梯度温度仪如“MFFT 棒”(Paul Gardner, Inc.) 上进行测量。当施用由分散体制成的涂层或涂料时,必需的是配制的 MFFT 是低于该涂层或涂料被干燥时的温度,以便实现一个整体的干的涂料薄膜。因此,常见的实践方法是向涂层和涂料配方中加入聚结的溶剂(也被称为助成膜剂),来将该配方的 MFFT 降低到低于预期干燥温度的一个温度。对于现场应用的涂料,由于干燥温度可以通常不进行控制,一种常见的实践方法是配制该涂料使得配制的 MFFT 是低于 5℃、或者甚至是低于 0℃,以保证可以获得低温成膜的特性(例如在 40 °F 即大约 4℃ 下的膜形成)。一种常见的经验法则是,1% 的良好助成膜剂(在聚合物固体上)可以将一种分散体的 MFFT 降低大约 2℃。因此,具有 30℃ 的纯

净 MFFT 的一种分散体正常地将要求在聚合物固体上的大约 15% 的助成膜剂以便获得大约 0°C 的配制后 MFFT。这些聚结溶剂贡献了配方中的 VOC。总体上有可能在聚合物固体上加入不超过 5% 到 7% 的助成膜剂（取决于该配方中颜料的含量），不超过 50g/（升减去水）（g/（liter less water））的 VOC 水平，如由 EPA 方法 24 所测定的。因此，由一种具有 30°C 的纯净 MFFT 的分散体制成的、在聚合物固体上包含大约 15% 的助成膜剂的一种户外配置涂料或者涂层将典型地具有远超过 50g/（升减去水）的 VOC 水平。

[0006] 不同的专利如 JP 01072819A 以及 JP 2003231722 中的实例描述了基于 PVDF 的混杂分散体，这些分散体具有在 30°C 到 60°C 范围内的纯净 MFFT 并且可以被用于制造高性能的涂层。同样地，一些商业产品最近已经可获得，例如 Daikin Industries 的 Zeffle SE™ 系列的水基氟聚合物乳液，这些乳液具有在 40°C 到 60°C 范围内的 MFFT。为了用基于这些材料的配方在低至 5°C 的温度下实现膜的形成，要求在聚合物固体上 10% 或者更高的助成膜剂水平。对于此类配方的 VOC 浓度是在 100 到 250g/（升减去水）的范围内，在环境影响的角度，这代表了超越基于溶剂的涂层方法的重大改进。然而，利用这些材料难以达到低于大约 100g/（升减去水）的 VOC 浓度而不牺牲关键特性如耐气候性以及耐脏性。这意味着在未来它们可能不能被用于法规将 VOC 限制到 50g/（升减去水）或者更低的许多室外应用。因此，要求新的氟聚合物混杂分散体，该分散体可以被配制来获得具有 5°C 或更低的 MFFT、具有 50 克每升的最大 VOC、没有显著的耐气候性或耐脏性损失的稳定的涂料和涂层。为了实现这个目标，该混杂组合物必须具有不高于 20°C、优选不高于 15°C 的纯净 MFFT。

[0007] 一些具有低于 20°C 的 MFFT 的水性氟聚合物混杂组合物在例如 US 5646201 中进行了描述。这些是使用一种单一的丙烯酸组合物生产的，该组合物的组成为 50% 的甲基丙烯酸甲酯、50% 的丙烯酸乙酯并且具有大约 26°C 的 T_g。然而，在实践中以这种方式制造的低 MFFT 的混杂分散体难以配制成具有多种特性和低于 50g/（升减去水）的 VOC 之间的良好平衡的稳定涂料配方对于这些混杂分散体可以观察到两个种类的配方稳定性问题：如果该丙烯酸组合物包括很少或不包括共聚的酸单体（典型地基于总单体的重量是低于 2wt%），这些配方将在配制过程中或者之后在储存时展现出絮凝问题。另一方面如果该丙烯酸组合物包括足以在用一种碱进行中和（至大约 7-10 的典型水性涂层的 pH 值）后将该水性氟聚合物的絮凝问题最小化的共聚酸单体，那么该中和的水性氟聚合物组合物的 MFFT 将随时间升高，从而导致对更高水平的助成膜剂的需要以及由于产生不利的颗粒形态所造成的多种特性（如耐气候性）的损失。这种 MFFT 升高的现象可以通过选择一种具有非常低的 T_g（低于大约 10°C）的丙烯酸组合物而被最小化，但是于是其他特性（如耐脏性）将受到危害。

[0008] 某些基于氟聚合物的材料的另一个环境问题是，它们通常是用含氟表面活性剂制成的、并且可能包含全氟代烷酸酯残基或者可以化学分解而包含全氟代烷酸酯或全氟代链烷酸的物种。已经发现这些全氟代烷酸酯中的许多在环境中具有非常长的寿命并且生物积累。

[0009] 因此，对基于氟聚合物分散体存在一种需要，该分散体具有 20°C 或更低的 MFFT 并且可以被配制来制造具有 50 克每升的最高 VOC 的稳定的、高性能的涂料和涂层。理想地该分散体是无含氟表面活性剂的。

[0010] 已经出人意料地发现，可以定制一种使用至少两种不同的烯键式不饱和单体组合物的氟聚合物接种方法来提供一种具有 20°C 或更低的 MFFT、优选为 15°C 或更低的 MFFT 的

水性氟聚合物混杂组合物,该组合物可以被制成对于环境温度干燥条件而言稳定的、高性能的涂层。这是通过针对与该氟聚合物分散体的可混合性而选择该第一单体组合物并且选择该第二单体组合物具有低于 30°C 的玻璃化转变温度 (T_g) 而完成的。

[0011] 该水性氟聚合物混杂组合物可以被配制成具有低于 5°C 或更低的 MFFT 以及 50 克每升的最高 VOC 的涂层组合物。

发明内容

[0012] 本发明涉及一种稳定的水性氟聚合物混杂组合物,该组合物具有:

[0013] a) 一种氟聚合物

[0014] b) 与所述氟聚合物可混合的一种第一乙烯基聚合物,以及

[0015] c) 具有与所述第一乙烯基聚合物不同的组成并且具有低于 30°C 的 T_g 的一种第二乙烯基聚合物,以及

[0016] d) 可任选地多种其他乙烯基聚合物,

[0017] 其中所述氟聚合物分散体具有低于 20°C 的最低成膜温度 (MFFT)。

[0018] 本发明还涉及一种用于形成环境友好的氟聚合物混杂组合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0019] a) 形成一种水性的氟聚合物种子分散体,其中这些氟聚合物颗粒具有小于 300nm 的粒度;

[0020] b) 顺序地在所述氟聚合物的存在下将至少两种不同的乙烯基单体聚合,以形成一种稳定的氟聚合物组合物;

[0021] 其中该第一乙烯基单体组合物形成了一种与所述氟聚合物可混合的聚合物;并且该第二乙烯基单体组合物形成了一种具有低于 30°C 的 T_g 的聚合物;并且其中所述氟聚合物组合物具有低于 20°C 的最低成膜温度 (MFFT)。

[0022] 本发明进一步涉及一种涂层组合物,该组合物作为其聚合物组分具有:(a) 氟聚合物;(b) 与所述氟聚合物可混合的一种第一乙烯基聚合物;(c) 具有与所述第一乙烯基聚合物不同的组成并且具有低于 30°C 的 T_g 的一种第二乙烯基聚合物;以及 (d) 可任选地其他多种乙烯基聚合物,其中该涂层组合物具有低于 5°C 的最低成膜温度 (MFFT) 以及低于 50g/(升减去水) 的 VOC。

具体实施方式

[0023] 本发明涉及多种水性的氟聚合物组合物,是通过将至少两种不同的烯键式不饱和的单体组合物在一种氟聚合物分散体的存在下顺序地聚合而制成的。

[0024] 本发明的组合物是使用一种氟聚合物种子分散体形成的。在此使用的术语“含氟单体”或者表述“氟化的单体”是指一种可聚合的烯烃,该烯烃包括附连到经受聚合的该烯烃双键上的至少一个氟原子、氟烷基基团或者氟烷氧基基团。在此使用的术语“氟聚合物”是指通过至少一种含氟单体的聚合反应形成的一种聚合物,并且它将性质上可热塑的均聚物、共聚物、三聚物以及更高的聚合物包括在内,这意味着在施加热量时它们能够通过流动被成型为有用的件,如在模制或者挤压过程中所完成的。这些热塑性聚合物典型地展示出晶体性的熔点。

[0025] 可以用作本发明的种子颗粒的氟聚合物包括：偏二氟乙烯 (VF₂) 均聚物 (I)；以及 (I) 和 (II) 的共聚物，(II) 是一种包含氟的烯键式不饱和化合物（例如三氟氯乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、全氟丙烯酸）、一种二烯化合物（例如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯）、或者一种非氟化的烯键式不饱和化合物（例如环己基乙烯醚）。优选的氟聚合物组合含有：50 到 100 重量份的偏二氟乙烯均聚物，并且优选是 70 到 100 份；0 到 30 重量份的六氟丙烯；以及 0 到 30 重量份的以上作为 (II) 所提及的任何其他单体。优选地该氟聚合物具有 < 30J/g 的结晶度（如通过差示扫描热量法所测量的，第二热量）。

[0026] 本领域的普通技术人员将理解，除了作为一种起始原料所展示的特定的偏二氟乙烯-六氟丙烯聚合物胶乳之外，本发明也考虑到了作为等效物的其他已知的偏二氟乙烯共聚物（参见例如美国专利号 5,093,427 以及 PCT 申请 WO 98/38242）以及偏二氟乙烯均聚物（参见美国专利号 3,475,396 以及 3,857,827），作为上述反应中的种子聚合物这些可以进行替换。

[0027] 本发明还考虑了将 PCT 申请 WO 98/46657 以及 WO 98/46658 中所描述的这些类型的氟乙烯基聚合物作为适当的种子聚合物。

[0028] 该水性氟聚合物分散体可以通过任何常规的乳液聚合法进行生产，只要氟聚合物尺寸保持在 300nm 以下、更优选在 200nm 以下。该水性氟聚合物分散体可以例如通过在一种水性介质中在一种表面活性剂、一种引发剂、一种链转移剂、以及一种 pH 调节剂的存在下将单体 (I)、或者 (I) 以及 (II) 进行乳液聚合而制备。该氟聚合物分散体优选是使用自由基引发而合成的。还可以存在一种氟聚合物乳液法中典型地使用的链转移剂、缓冲剂、防污剂、以及其他的添加剂。

[0029] 可以用来制备该水性氟聚合物分散体，或者在该生产方法的一个后面步骤中随后被加入到该分散体中的这些表面活性剂包括阴离子型、阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂以及两性表面活性剂。可以将它们单独使用或者以两种或更多种的组合进行使用。通常使用的表面活性剂的量值是 0.05 到 5 重量份 / 每 100 重量份总的氟聚合物颗粒。

[0030] 含氟表面活性剂可以被用在形成该氟聚合物的过程中，然而由于环境原因，非氟化的表面活性剂是优选的。有用的非氟化表面活性剂包括阳离子型、阴离子型、两性表面活性剂以及反应性乳化剂。一些有用的表面活性剂包括但不限于：高级醇的酯的硫酸盐（例如烷基磺酸的钠盐、烷基苯磺酸的钠盐、丁二酸的钠盐、丁二酸二烷基酯磺酸的钠盐、烷基联苯基醚二磺酸的钠盐）；烷基吡啶鎓氯化物、烷基铵氯化物；聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯烷基苯基酯、甘油酯、山梨糖醇烷基酯、及其衍生物；十二烷基甜菜碱；苯乙烯磺酸钠、烷基磺酸钠、以及芳基烷基磺酸钠；聚乙烯基膦酸、聚丙烯酸、聚乙烯基磺酸、及其盐；具有聚乙二醇、聚丁二醇和 / 或聚丙二醇区段的乳化剂，包括嵌段聚合物。

[0031] 本发明的水性氟聚合物混杂组合物是通过在该氟聚合物种子分散体的存在下将至少两种不同的单体组合物顺序地聚合而形成的。每种单体组合物都由一种或者多种单体构成。这些单体组合物形成了单独的均聚物或者共聚物。如在此所使用的，术语“共聚物”是用于指由两种或更多种在化学上不同的单体种类形成的一种聚合物，并且可以包括三聚物以及具有多于三种不同单体的聚合物。当在一个单体组合物中存在两种或者更多种单体时，在将该单体组合物加入到反应器的整个过程中，该单体组合物可以是均匀的，或者该单

体组合物可以是非均匀的,由此产生一种梯度共聚物。一种梯度共聚物能以数种方式形成,如在本领域中已知的,如将一种单体从储罐送入反应器,并且同时将一种第二单体送入同一个储罐中,这样送入该反应器的单体比率将不断变化。一种梯度聚合物也可以通过使用一种受控的自由基聚合方法形成,如通过使用 RAFT 或者氮氧自由基试剂来控制该聚合物的构造。

[0032] 这些单体组合物中的至少一种是针对与该氟聚合物的可混合性进行选择。这些单体组合物中的至少一种被选择为具有低于 30℃ 的玻璃化转变温度 (T_g)。这两种不同的单体组合物的比率可以是范围从 10 : 90 到 90 : 10、优选从 25 : 75 到 75 : 25。这些单体组合物可以由一种单一的烯键式不饱和的单体构成,但是更优选地包括两种或更多的不同单体。本领域的技术人员将认可,可以调整该单体混合物以产生不同的(共)聚合物特性,如 T_g 、耐气候性、拉伸强度以及耐化学性。虽然这些单体组合物可以全部是非(甲基)丙烯酸单体,但是优选的是这些组合物包括至少一种丙烯酸单体,并且在一个优选的实施方案中,全部的单体都是丙烯酸单体。

[0033] 在这些单体组合物中有用的烯键式不饱和的(乙烯基)单体包括丙烯酸烷基酯(a)和/或甲基丙烯酸烷基酯(b)、具有一个官能团的一种可共聚的单体(c)、以及除丙烯酸酯之外的非官能单体(d),并且在某些情况下可以加入甲基丙烯酸酯。

[0034] 有用的丙烯酸酯(a)单体包括但不限于:丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸己酯。有用的甲基丙烯酸酯(b)单体包括但不限于:甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸己酯以及甲基丙烯酸三氟乙酯。有用的官能可共聚单体(c)包括但不限于: α 、 β 不饱和的羧酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸);乙烯基膦酸和乙烯基磺酸、乙烯基酯化合物、酰胺化合物(例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N-烷基甲基丙烯酰胺、N-二烷基甲基丙烯酰胺、N-二烷基丙烯酰胺);包含羟基的单体(例如甲基丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、二乙二醇乙醚丙烯酸酯);包含环氧基团的单体(例如,丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯);包含硅烷醇的单体(例如 γ -三甲氧基硅烷甲基丙烯酸酯、 γ -三乙氧基硅烷甲基丙烯酸酯);包含醛的单体(例如丙烯醛)、链烯基氰化物(例如丙烯腈、甲基丙烯腈)、以及其他类型的官能单体如甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯;并且有用的非官能单体(d)包括但不限于:共轭二烯(例如 1,3-丁二烯、异戊二烯)、丙烯酸氟烷基酯、甲基丙烯酸氟烷基酯、芳香族的链烯基化合物(例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯卤化物)、以及二乙烯基烃类化合物(二乙烯基苯)。

[0035] 针对与该氟聚合物组合物可混合性而选择该第一单体组合物。此处使用的“可混合的”是指该聚合物共混物在来自这些纯净组分聚合物的玻璃化转变温度中的一个中间温度下通过差示扫描热量法显示了单一的玻璃化转变。优选的第一单体组合物包含:至少 50% wt%、更优选至少 70% 的以下七种乙烯基单体:乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、以及丙烯腈;以及不超过 10wt% 的羟基官能单体、酸官能单体、苯乙烯或者 α -甲基苯乙烯,所有这些都是与该氟聚合物组合物高度不相容的。当使用这个范围之外的第一单体组合物时,该组合物将具

有降低的耐气候性能。

[0036] 选择该第二单体组合物具有低于 30℃ 的玻璃化转变温度 (T_g)。这可以通过将高 T_g 和低 T_g 的单体以适合的比率进行组合来完成,如在本领域中所熟知的。以这种方式获得的对于这些共聚物组合物的得到 T_g 值可以使用 Fox 方程式进行计算。特别优选的是具有的 T_g 在大约 0℃ 和 20℃ 之间的组合物。如果 T_g 低于约 0℃,那么该材料的耐污特性将会受到损害。如果 T_g 高于约 20℃,那么该材料在不使用高水平的助成膜剂时将低温下无法形成薄膜。

[0037] 还可以选择该第二单体组合物来创造不同类型的颗粒形态。如果选择该第二单体组合物与该氟聚合物种子以及该第一单体组合物两者都相容 / 相混合,那么将预期形成一种相对均匀的互相贯穿的聚合物网络 (IPN) 类型的形态。如果选择该第二单体组合物与该氟聚合物种子相容 / 相混合而与该第一单体组合物不相容,那么将预期形成一种二域形态,其中该氟聚合物仍然被分布在这两个域之间。可能的二域形态的例子在 Donald Sundberg 教授及其同事的不同综述中进行了讨论,并且包括一种核 - 壳形态、一种“覆盆子”类型的形态以及一种“橡树果”形态。如果选择该第二单体组合物与该氟聚合物种子以及该第一单体组合物都不相容,那么将预期该最终形态具有一个二域结构,其中这些域之一中没有氟聚合物。这种最优的二域形态将取决于应用的需要,例如,对于低 VOC、高度耐气候的涂层,其最优形态被认为是一种硬核 - 软壳结构,其中该氟聚合物分布在核与壳的域之间。

[0038] 除了该第一和第二单体组合物之外,可能以顺次的方式加入第三、第四或者更多的单体组合物。这些乙烯基单体组合物中的一种或者多种也可以包含能够经受完成交联的多个反应或者后合成修饰反应的官能单体。这些单体组合物中的一种或者多种也可以含有含氟单体,如氟(甲基)丙烯酸酯或甲基丙烯酸三氟乙酯,用于改进耐化学性。

[0039] 单体混合物的总量应当为 20 到 300 重量份、优选 40 到 200 份、最优选 60 到 150 份 /100 重量份氟聚合物。如果该总的单体量少于 20 重量份 /100 重量份种子颗粒,那么许多特性会受损,包括至基体的良好黏性、良好的机械特性以及能在低温下形成膜的能力。当总的单体量多于 100 重量份 /100 重量份种子颗粒,并且尤其多于 200 重量份,那么该最终材料的耐气候性、以及一些其他的有益特性如耐污染性被降低。

[0040] 接种聚合可以在关于常规乳液聚合的相同条件下进行。将一种表面活性剂、一种聚合引发剂、一种链转移剂、一种 pH 调节剂以及最终一种溶剂和一种螯合剂被加入到接种的胶乳中,并且该反应在大气压于 20℃ 到 150℃、优选从 20℃ 到 90℃ 的温度下进行 0.5 到 6 小时。使用该氟聚合物作为种子的乳液聚合可以根据标准方法进行:分批式聚合,其中从开始时就该单体混合物的全体加入到该水性的氟聚合物分散体中;半连续聚合,其中从开始时将该单体混合物的一部分送入并且进行反应接着将剩余的单体混合物连续地或者分成多批地送入;以及连续聚合,其中在该反应过程中将该单体混合物连续地或者分成多批地送入该水性氟聚合物分散体中。

[0041] 顺序地加入该第二单体组合物。在一个优选的实施方案中,首先加入与该氟聚合物种子相容的单体混合物,并且一旦反应之后,就加入该第二单体原料。在该第二单体原料与该氟聚合物种子不相容的情况下,这些单体混合物可以按任何顺序加入。如果有多于 3 种的不同单体组合物有待加入,那么将该第三及其他组合物以一种顺次方式加入。

[0042] 在从 20℃ 到 100℃ 的温度下,会产生适合用于水性介质中自由基聚合的自由基的任何种类的引发剂都可以被用作该聚合引发剂。可以将该引发剂单独使用或者与一种还原剂(例如重亚硫酸氢钠(sodium hydrogenobisulfite)、L-抗坏血酸钠、硫代硫酸钠、亚硫酸氢钠)组合使用。例如,可以将过硫酸盐、过氧化氢用作水溶性引发剂,并且可以将氢过氧化枯烯、过氧化碳酸二异丙酯、过氧化苯甲酰、2,2'-偶氮双甲基丁烷腈、2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮双环己烷-1-腈、氢过氧化异丙苯用作溶于油的引发剂。优选的引发剂是 2,2'-偶氮双甲基丁烷腈以及 1,1'-偶氮双环己烷-1-腈。优选地将该油溶性引发剂溶解在该单体混合物中或者在少量的溶剂中。引发剂的用量一般是 0.1 到 2 重量份/100 重量份的该单体混合物。

[0043] 对于可以使用的链转移剂的类型没有限制,只要它们不显著地减慢该反应。可以使用的链转移剂包括例如硫醇(例如十二烷硫醇、辛基硫醇)、卤代烃(例如四氯化碳、氯仿)、黄原酸基(例如二甲基黄原酸基二硫化物)。链转移剂的用量一般是 0 到 5 重量份/100 重量份加入的单体混合物。

[0044] 可以在该反应过程中加入少量的溶剂以帮助该种子颗粒被该单体溶胀(并且因此在此在分子水平上增大混合)并且改进薄膜的形成。加入的溶剂量应当在这样一个范围内,即可操作性、环境安全性、生产安全性、火灾预防性都不会受到损害。使用的溶剂包括:例如丙酮、甲基乙基酮、N-甲基吡咯酮、甲苯、二甲基亚砷或者二缩三丙二醇单甲醚。

[0045] 使用的 pH 调节剂(例如碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠)以及螯合剂(例如乙二胺四乙酸、甘氨酸、丙氨酸)的用量分别是 0 到 2 重量份以及 0 到 0.1 重量份/100 重量份加入的单体混合物。

[0046] 残余的丙烯酸单体通过应用一种适当的追踪化合物进行处理。多种不同的化学药品都可以用作本发明中的追踪物(chaser),包括具有对丙烯酸酯类具有高亲和性的单体、任何能够在所选择的反应温度下产生活性自由基的化合物、以及上述化合物的组合。用作追踪物的潜在单体包括但是不局限于:苯乙烯以及其他相容的乙烯基单体。优选的产生自由基的化学药品可以选自例如:无机过氧化物盐,包括例如钠、钾或铵的过硫酸盐;二烷基过氧化物,包括例如二叔丁基过氧化物(DTBP);过氧二碳酸二烷基酯,例如像过氧二碳酸二异丙酯(IPP)、过氧二碳酸二正丙酯(NPP)、过氧二碳酸二仲丁酯(DBP);过氧苯甲酸叔烷基酯;过氧新戊酸叔烷基酯,包括例如过新戊酸叔丁基酯和过新戊酸叔戊基酯;过氧化乙酰基环己烷磺酰;过氧化二苯酰;二枯基过氧化物。氧化还原体系包括多种氧化剂(如过氧化氢、氢过氧化叔丁基、氢过氧化枯烯、或过硫酸盐)以及多种还原剂(如还原的金属盐,其中铁(II)盐是一个特别的实例)的组合,可任选地结合有活化剂,如甲醛次硫酸氢钠、偏亚硫酸氢盐、或抗坏血酸。

[0047] 在该反应完成之后也可以加入其他的 pH 调节试剂,例如氨水、有机胺或者无机碱如氢氧化钾,以便将最终的 pH 带到一个适合于配制以及应用的范围内,通常 pH 在 7-10 的范围内。

[0048] 生成的氟聚合物分散体是三种或更多种单独聚合物(氟聚合物种子以及由各个单独的乙烯基单体组合物形成的这些聚合物)的一种“共混物”。该氟聚合物种子以及第一(可混合的)乙烯基聚合物形成了一种亲密共混物,该共混物可以形成一种类型的互相贯穿的聚合物网络(IPN)。可以选择具有低于 30℃ 的 T_g 的该第二乙烯基聚合物组合物或者

与该氟聚合物种子可混合（从而或者产生这三种或更多种聚合物的一种相对均匀的亲密共混物或 IPN）；或者可以选择它与该氟聚合物种子不可混合的（从而产生相分离）。

[0049] 在一个实施方案中，形成了氟丙烯酸共聚物作为该第二聚合物组合物，并且这些共聚物与该氟聚合物种子是不相容的。包含这种组合物的涂层展示出了优异的耐污染性。

[0050] 该氟聚合物混杂组合物可以通过本领域中已知的手段进行纯化并分离，如通过喷雾干燥、滚筒干燥、冷冻干燥。

[0051] 该水性氟聚合物混杂组合物以及由它配制成的多种组合物的一个重要特性是它们展现了优异的稳定性。所希望的稳定性特性包括该分散体的胶态稳定性（包括在剪切过程中对凝结的抵抗力）以及物理特性随时间的稳定性（例如 MFFT 随时间的非常低的变化）两者。

[0052] 本发明的氟聚合物混杂组合物可以作为溶剂分散体、溶剂溶液、水性分散体或者粉末涂层进行配制。生成的氟聚合物水性混杂组合物是一种环境友好的、形成膜的组合物，其中所形成的薄膜或者涂层具有良好的物理特性以及低的 VOC。本发明的氟聚合物混杂组合物作为现场涂覆以及工厂涂覆的涂层以及涂料、填缝剂、密封剂和黏合剂、墨和清漆、密封剂、用于水泥和灰浆的改性树脂、固合剂、以及染色剂的成分是有用的。

[0053] 包含本发明的氟聚合物混杂组合物的有用的户外涂层组合物可以被配制成具有低于 5°C 或者更低的 MFFT 以及 50 克每升最高 VOC 的涂层组合物。这些涂层组合物可以包含典型的用在涂层中的添加剂，这些添加剂包括但是不局限于：pH 调节剂、UV 稳定剂、着色剂、染料、填充剂、水溶性树脂、流变控制添加剂和增稠剂、以及颜料和颜料增量剂。

[0054] 本领域的普通技术人员还可以想象，当在本发明的一种或者多种成分组合物中包含多种官能单体时，含有本发明的氟聚合物混杂组合物的有用的涂层组合物可以通过在该配方中加入一种补充性的外部交联剂而获得。此类补充性的交联化学作用的例子在例如 US 6680356（通过引用结合在此）中进行了描述。

[0055] 基于所提供的信息以及这些实例，本领域的普通技术人员可以想象本发明的组合物的许多其他用途。

[0056] 实施例

[0057] 实施例 1（对比实例 - 单一的乙烯基单体组合物）

[0058] 将氟聚合物胶乳（树脂组合物具有 75/25wt% 的 VF2/25HFP，该胶乳具有 36.7 重量百分比的固体，450g）、VAZO® -67 (DuPont)、POLYSTEP B7 十二烷基硫酸铵 (Stepan, 30wt% 的水溶液) 照原样使用。甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸以及丙烯酸乙酯是来自 Aldrich 的并且按收到时使用。

[0059] 在一个单独容器中，用甲基丙烯酸甲酯 (59g)、丙烯酸乙酯 (98.0g)、甲基丙烯酸 (3.3g)、NORSOCRYL 104 (3.3)、十二烷基硫酸铵 (10g) 以及水 (40g) 制备了一种单体预制乳液。用 1.0g VAZO-67 (DuPont) 以及二缩三丙二醇单甲基醚 (4.0g) 制备了一种引发剂溶液。基于 Fox 方程式计算的该单体预制乳液的聚合物的 T_g 为 16°C。

[0060] 将该氟聚合物胶乳装入一个釜中，该釜装备有一个冷凝器、高纯度氩气以及单体的多个入口和一个机械搅拌器。在将该反应器及其起始内含物冲刷并且清洗 10 分钟之后，将该单体预制乳液的初始加料 (43.0g) 以及该引发剂溶液引入该反应器中。然后将该混合物在处于环境压力和温度的氩气下搅拌 40 分钟。将该反应器及其内含物加热到 75°C。30

分钟之后,以 180g/h 的速率送入剩余的单体预制乳液。当所有单体混合物都已经被加入,通过将反应温度在 75℃维持另外的 30 分钟而消耗残余的单体。然后将 2g 的 1%过硫酸钾水溶液加入该反应器,以追踪残余的单体。然后该反应在 75℃维持另外的 30 分钟。然后将该反应混合物冷却到环境温度、进行排气并且将反应所产生的胶乳穿过一个干酪包布进行过滤。该胶乳的最后固体含量通过重量分析法进行测定并且是 48.5 重量百分比。

[0061] 实施例 2(本发明)

[0062] 将氟聚合物胶乳(树脂组合物具有 75/25wt% VF2/25HFP,该胶乳具有 40 重量百分比的固体,1,200g)、VAZO®-67(Dupont)、POLYSTEP B7 十二烷基硫酸铵(Stepan,30wt%的水溶液)按收到时原样使用。来自 Arkema 的 NORSOCRYL 104 是在甲基丙烯酸甲酯中的一种 50%的溶液,并且按收到时原样使用。甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸以及丙烯酸乙酯是来自 Aldrich 的并且按收到时原样使用。

[0063] 在一个单独容器中,由甲基丙烯酸甲酯(96g)、丙烯酸丁酯(38.5g)、丙烯酸乙酯(24.0g)、十二烷基硫酸铵(7g)以及水(39g)制备了一种单体预制乳液(被称为预制乳液 A)。

[0064] 在另一个单独容器中,由甲基丙烯酸甲酯(137g)、丙烯酸丁酯(72g)、丙烯酸乙酯(86.5g)、甲基丙烯酸(12g)、NORSOCRYL 104(7g)、十二烷基硫酸铵(13g)以及水(78g)制备了一种单体预制乳液(被称为预制乳液 B)。所计算的预制乳液 B 的聚合物的 T_g 为 16℃。

[0065] 由 3.0g VAZO-67(Dupont)以及二缩三丙二醇单甲基醚(15.0g)制备了一种引发剂溶液。

[0066] 将该氟聚合物胶乳装入一个釜中,该釜装备有一个冷凝器、高纯度氩气以及单体的多个入口和一个机械搅拌器。在将该反应器及其起始内含物冲刷并且清洗 10 分钟之后,将预制乳液 A 以 400g/h 的速率引入该反应器中。然后加入该引发剂溶液。然后将该混合物在处于环境压力和温度的氩气下搅拌 40 分钟。将该反应器及其内含物加热到 75℃。30 分钟之后,以 300g/h 的速率送入预制乳液 B。当所有单体混合物都已经被加入,通过将反应温度在 75℃维持另外 30 分钟而消耗残余的单体。然后将 5g 的 1%过硫酸钾水溶液加入该反应器中,以追踪残余的单体。然后该反应在 75℃维持另外的 30 分钟。然后将该反应混合物冷却到环境温度、进行排气并且将反应所产生的胶乳穿过干酪包布进行过滤。该胶乳的最后固体含量通过重量分析法进行测定并且是 52.5 重量百分比。

[0067] 实施例 3(本发明的)

[0068] 将氟聚合物胶乳(树脂组合物具有 75/25wt%的 VF2/25HFP,该胶乳具有 43.5 重量百分比的固体,1100g)、VAZO®-67(Dupont)、POLYSTEP B7 十二烷基硫酸铵(Stepan,30wt%的水溶液)按收到时原样使用。来自 Arkema 的 NORSOCRYL104 是在甲基丙烯酸甲酯中的一种 50%的溶液,并且按收到时原样使用。甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸以及丙烯酸乙酯是来自 Aldrich 的并且按收到时原样使用。

[0069] 在一个单独容器中,由甲基丙烯酸甲酯(80g)、丙烯酸丁酯(35g)、丙烯酸乙酯(47g)、十二烷基硫酸铵(5g)以及水(39g)制备了一种单体预制乳液(称为预制乳液 A)。

[0070] 在另一个单独容器中,由甲基丙烯酸甲酯(137g)、丙烯酸丁酯(72g)、丙烯酸乙酯(86.5g)、甲基丙烯酸(12g)、NORSOCRYL 104(7g)、十二烷基硫酸铵(13g)以及水(78g)制备了一种单体预制乳液(称为预制乳液 B)。所计算的预制乳液 B 的聚合物的 T_g 为 19℃。

[0071] 由 3.5g VAZO-67 (Dupont) 以及二缩三丙二醇单甲基醚 (15.0g) 制备了一种引发剂溶液。

[0072] 将该氟聚合物胶乳装入一个釜中, 该釜装备有一个冷凝器、高纯度氩气以及单体的多个入口和一个机械搅拌器。在将该反应器及其起始内含物冲刷并且清洗 10 分钟之后, 将预制乳液 A 以 400g/h 的速率引入该反应器中。然后加入该引发剂溶液。然后将该混合物在处于环境压力和温度的氩气下搅拌 40 分钟。将该反应器及其内含物加热到 75℃。30 分钟之后, 以 300g/h 的速率送入预制乳液 B。当所有单体混合物都已经被加入, 通过将该反应温度在 75℃维持另外 30 分钟而消耗残余的单体。然后将 5g 的 1% 过硫酸钾水溶液加入该反应器中, 以进一步追踪残余的单体。然后该反应在 75℃维持另外的 30 分钟。然后将该反应混合物冷却到环境温度、进行排气并且将反应所产生的胶乳穿过干酪包布进行过滤。该胶乳的最后固体含量通过重量分析法进行测定并且是 52.0 重量百分比。

[0073] 实施例 4 (对比 - 两种乙烯基单体, 但是第二单体的 T_g 大于 30℃)

[0074] 将一种氟聚合物胶乳 (树脂组合物具有 75/25wt% VF2/25HFP, 胶乳具有 36.7 重量百分比的固体, 1100g)、VAZO®-67 (Dupont)、以及 POLYSTEP B7 十二烷基硫酸铵 (Stepan, 30wt% 的水溶液) 按收到时原样使用。来自 Arkema 的 NORSOCRYL104 是一种在甲基丙烯酸甲酯中的 50% 溶液, 并且按收到时原样使用。甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯以及甲基丙烯酸是来自 Aldrich 的并且按收到时原样使用。

[0075] 在一个单独容器中, 由甲基丙烯酸甲酯 (100g)、丙烯酸丁酯 (32g)、十二烷基硫酸铵 (6g) 以及水 (30g) 制备一种单体预制乳 (称为预制乳液 A)。

[0076] 在另一个单独容器中, 由甲基丙烯酸甲酯 (97g)、丙烯酸丁酯 (31g)、甲基丙烯酸 (3.0g)、NORSOCRYL 104 (3g)、十二烷基硫酸铵 (5.0g) 以及水 (33g) 制备一种单体预制乳液 (称为预制乳液 B)。所计算的预制乳液 B 的聚合物的 T_g 为 51℃。

[0077] 由 1.0g VAZO-67 (Dupont) 以及二缩三丙二醇单甲基醚 (4.0g) 制备一种引发剂溶液。

[0078] 将该氟聚合物胶乳装入一个釜中, 该釜装备有一个冷凝器、高纯度氩气以及单体的多个入口和一个机械搅拌器。在将该反应器及其起始内含物冲刷并且清洗 10 分钟之后, 将 33g 的预制乳液 A 引入该反应器中。然后加入该引发剂溶液。然后将该混合物在处于环境压力和温度的氩气下搅拌 40 分钟。将该反应器及其内含物加热到 75℃。30 分钟之后, 以 180g/h 的速率送入预制乳液 B。当所有单体混合物都已经被加入, 通过将该反应温度在 75℃维持另外 30 分钟而消耗残余的单体。然后将 2g 的 1% 过硫酸钾水溶液加入该反应器中, 以进一步追踪残余的单体。然后该反应在 75℃维持另外的 30 分钟。然后将该反应混合物冷却到环境温度、进行排气并且将反应所产生的胶乳穿过干酪包布进行过滤。该胶乳的最后固体含量通过重量分析法进行测定并且是 47.0 重量百分比。

[0079] 实施例 1-4 的 MFFT 数据以及特性数据

[0080] 用 28% 的氨水或者一种有机胺 (来自 Angus Chemical Company 的 AMP-95 或者来自 Traminco 的 Vantex® T) 将实施例 1-4 的胶乳样品中和至 8 到 9 之间的 pH。之后测量这些中和过的样品的 MFFT 并且将其用于涂料配方。测量 MFFT 是通过使用一个 50 微米缝隙的下拉式涂布立方体将一层胶乳薄膜施加在一个 MFFT 棒 (Paul Gardner Inc.) 的表面上、让该涂层干燥一个小时、并然后记录该胶乳形成一层透明的无裂纹薄膜时的最低温度。

[0081] 此外,如下进行了一次碳黑染色试验(ΔE 颜色变化):使用下列的简单配方制备了白色涂层配制品,该配方具有 23g/(升减去水)的计算 VOC,如按照方法 24 所测定的。

[0082]	中和过的胶乳样品	大约 100 g (50.0 g 固体树脂)
	乙二醇丁基醚助成膜剂 (计作 VOC)	1.0 g
	基于 TIPURE R-960 (DuPont Pigments) 的不含 VOC 的水性白色颜料研磨物, 56.3 wt% 的颜料	23.3 g

[0083] 使用一个下拉式涂布器将这些配制品施加到一个金属基体上并且允许其在适合所考虑的涂层类型的条件下干燥,例如对一种空气干燥涂层是在环境湿度和温度下干燥 4 天或者一个星期。在所指出的干燥时间段结束时,用中等的力将碳黑粉末(灯黑等级,例如 Columbia #22)轻拍到该涂层的一个测试区域上,将该过程重复三次,直至该测试区域为均匀的灰色或者黑色。(可替代地,可以使用基于棕色或黑色氧化铁颜料粉末的一种水性浆料代替该碳黑粉末。)允许该涂层静置 90 分钟,然后用湿纸巾以中度压力在流动的自来水下擦洗该涂层,以试图去除尽可能多的染色剂。然后使用一台色度计测量抗积尘性,作为测试之前和之后颜色的差别 ΔE^* (如根据 1976 CIE $L^*a^*b^*$ 所测量的)。在四天的干燥时间之后具有小于 5 的染色 ΔE^* 的涂层可以被认为在耐脏性方面是优异的,5-10 = 非常好,10-15 = 良好,15-30 = 中等,并且大于 30 为差。

[0084] 表 1

[0085]

实例#	起始的中和 混杂物的 MFFT, °C	被中和的混杂物的 MFFT, °C, 在六个 月的架存老化之后	碳黑染色 ΔE^* (4 天空气干燥, 除非 另外指明), 起始 配方处于 23 克/(升 减去水)的 VOC	基于架存老化胶乳 的配制品的估算的 配制后 VOC, 方法 24 (克/升减去 水), 配制后 MFFT = 4°C
1 (对比 例)	9	17	2.6	78
2	11.5	12	0.6 (7 天空气干 燥)	48
3	9	11	1.08 (7 天空气干 燥)	42
4 (对比 例)	30	32	在这个 VOC 水平 不能形成用于测试 的涂层	>150

[0086] 实施例 5-8

[0087] 下列流程包括了利用以下对于单体混合物 A 和单体混合物 B 的乙烯基单体组合物 (其中表 2) 来制备实施例 5-8 的一般方法。

[0088] 将氟聚合物胶乳 (树脂组合物具有 75/25wt% 的 VF2/25HFP, 胶乳具有 41.0 重量百分比的固体, 1170g)、VAZO-67 (Dupont)、POLYSTEP B7 十二烷基硫酸铵 (Stepan, 30wt% 的

水溶液) 按收到时原样使用。该胶乳具有 132nm 的体积平均粒度。

[0089] 来自 Arkema 的 NORSOCRYL 104 是一种在甲基丙烯酸甲酯中的 50% 溶液, 并且按收到时原样使用。甲基丙烯酸三氟乙酯也是一种 Arkema 产品并且按收到时原样使用。甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、巯基丙酸异辛酯 (IOMP) 以及丙烯腈是来自 Aldrich 的并且按收到时原样使用。

[0090] 在一个单独容器中, 由甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、可能地一种第四单体以及 IOMP (详见表 2) 制备一种单体混合物 (称为单体混合物 A)。

[0091] 在另一个单独容器中, 由甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸、NORSOCRYL 104 (7g)、可能地一种第六单体以及 IOMP (详见表 2) 制备一种单体混合物 (称为单体混合物 B)。由 3.0g VAZO-67 (Dupont) 以及二缩三丙二醇单甲基醚 (15.0g) 制备一种引发剂溶液。

[0092] 将该氟聚合物胶乳装入一个釜中, 该釜装备有一个冷凝器、高纯度氩气以及单体的多个入口和一个机械搅拌器。在将该反应器及其起始内含物冲刷并且清洗 10 分钟之后, 将单体混合物 A 以 600g/h 的速率引入该反应器中。然后加入该引发剂溶液。然后将该混合物在处于环境压力和温度的氩气下搅拌 30 分钟。将该反应器及其内含物加热到 75℃。30 分钟之后, 以 300g/h 的速率送入单体混合物 B。当所有单体混合物都已经被加入, 通过将该反应温度升高到 81℃ 并且将该反应器在该温度维持另外的 15 分钟而消耗残余的单体。然后加入 4.3g 的苯乙烯单体与 6.8g 的一种氧化还原引发剂套装 (氢过氧化叔丁基和甲醛次硫酸氢钠) 的组合以进一步追踪残余的单体。然后该反应在 81℃ 维持另外的 30 分钟。然后将该反应混合物冷却到环境温度、进行排气并且将反应所产生的胶乳穿过干酪包布进行过滤。该胶乳的最后的固体含量通过重量分析法进行测定并且记录在表 2 中。

[0093] 表 2

[0094]

	实例 5	实例 6	实例 7	实例 8
单体混合物 A:				
甲基丙烯酸甲酯	44g	27.3g	52.4g	25g
丙烯酸丁酯	23g	11.5g	24g	24g
丙烯酸乙酯	37.7g	11.5g	29g	34.6g
丙烯酸甲酯		52.4g		
丙烯腈				21g
巯基丙酸异辛酯 (IOMP)	0.17	0.17	0.17	0.17
单体混合物 B:				
甲基丙烯酸甲酯	133.8g	89.2g	74.3	81.8g

[0095]

丙烯酸丁酯	85.5g	40.9g	85.5g	85.5g
丙烯酸乙酯	133.8g	40.9g	122.6g	115.2g
丙烯酸甲酯		185.8g		
丙烯腈				74.3g
甲基丙烯酸三氟乙酯			74.3g	
甲基丙烯酸	14.8g	14.8g	14.8g	14.8g
Norsocryl 104	3.7g	3.7g	3.7g	3.7g
巯基丙酸异辛酯 (IOMP)	0.60	0.60	0.60	0.60
测定的固体含量	51.1%	50.3%	50.2%	49.8%
单体混合物 B 的聚合物的计算的 Tg, °C	9.3	18.1	8.0	15.3

[0096] 如在实施例 1-4 中一样将这些实施例的胶乳样品进行中和,并且接着如前测定 MFFT,并且根据下列配方构成配制品、并使用一种棕色氧化铁水性浆料测定其耐脏性。对于该耐脏性测试,还测试了两种白色的商品涂料样品作为对比实例。

[0097]

中和过的胶乳样品	100 g
Byk® 346 (Altana) 润湿剂	0.2 g
Rhoplex® RM-8W (Rohm and Haas Company)	1.4 g
二丙二醇正丁基醚助成膜剂 (计作 VOC)	0 - 3.5 g (将配制后 MFFT 降低到低于 2°C 所需要的)
基于 TiPure® R-960 (DuPont Pigments) 的不含 VOC 的水性白色颜料研磨物, 76 wt% 的颜料	25 g

[0098] 表 3

[0099]

实施例#	MFFT, °C	氧化铁浆料染色 ΔE^* (7天空气干燥)	计算的配制后 VOC, 方法 24 (克/(升减去 水))
5	11	3.39	42
6	4	1.07	0
7	7.5	6.04	24
8	10	3.77	36
Duration®涂料(Sherwin Williams, Inc.)		13.9	
Duramax®涂料(Valspar, Inc.)		20.9	

[0100] 实施例 9-16

[0101] 实施例 9-16 是根据实施例 2 的一般方法制备的,使用了以下对于预制乳液 A 和预制乳液 B 的乙烯基单体组合物。所有数量都是以克计。

[0102] 表 4

[0103]

	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16
预制乳液 A								
甲基丙烯酸甲酯	120	160	60	180	120	120	160	120
甲基丙烯酸羟基乙酯	0	0	10	30		0	0	0
丙烯酸乙脂	0	80	30	90	72	72	80	120
丙烯酸甲脂	120	0						
丙烯酸丁酯					24	24		
甲基丙烯酸乙酰乙酰 氧基乙酯					24	24		
正十二烷基硫醇	0.46	0.46	0.015	0.2		0.46	0.46	0.46
预制乳液 B								
甲基丙烯酸甲酯	12	19	16.8	41	79.2	62.4	14.4	14.4
丙烯酸丁酯	0	0	0	41	48	48	0	0
丙烯酸乙脂	0	216	52.5	557.6	96	48	168	144
丙烯酸甲脂	223	0				0		
甲基丙烯酸羟基乙酯			31.5	164				36
甲基丙烯酸乙酰乙酰 氧基乙酯						72		
丙烯酸 2-乙基己酯							48	
甲基丙烯酸三氟乙酯							0	36
甲基丙烯酸	5	5	4.2	16.4	16.8	9.6	9.6	9.6
正十二烷基硫醇	0.46	0.62	0.33	1.1		0.46		0.46
预制乳液 B 的聚合物 的计算 T _g , °C	16	-14	20	-5	9	16	-25	11