



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106164102 A

(43)申请公布日 2016. 11. 23

(21)申请号 201580010414.5

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22)申请日 2015.02.24

代理人 黄念 李炳爱

(30)优先权数据

61/944,092 2014.02.25 US

(51)Int.Cl.

C08F 2/38(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 220/06(2006.01)

2016.08.25

C08F 220/24(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08F 220/28(2006.01)

PCT/US2015/017192 2015.02.24

C08F 220/34(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/130628 EN 2015.09.03

(71)申请人 科慕埃弗西有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 A.拉哈文皮莱 T.佩伦巴格

H-N.李 K.齐 J.R.小克伦普顿

B.M.罗森 J.J.休斯

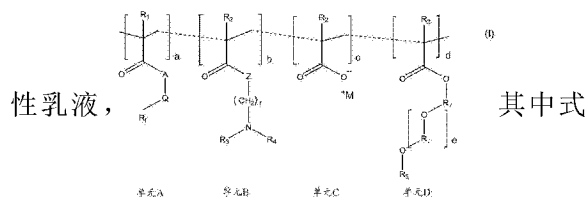
权利要求书4页 说明书20页

(54)发明名称

利用亲水性链转移剂制得的用于建筑涂料的氟化聚合物添加剂

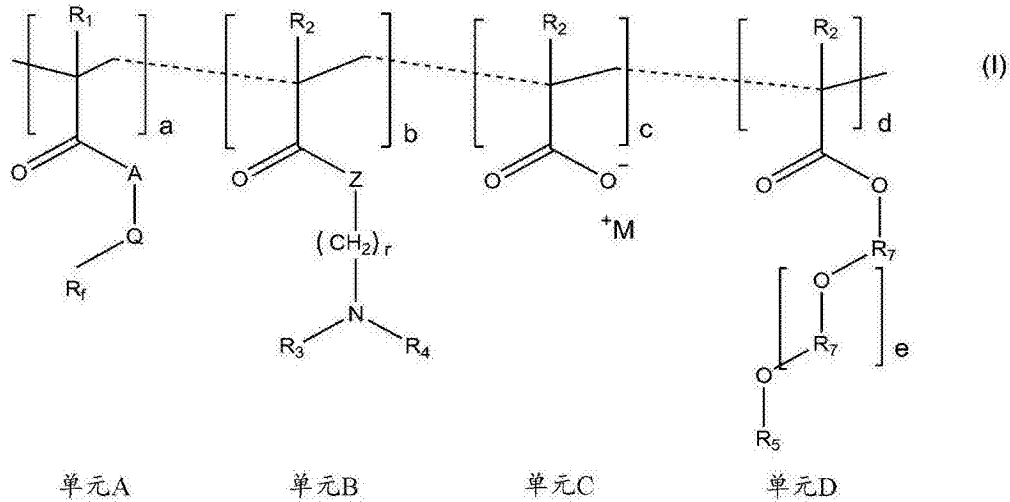
(57)摘要

本发明提供了一种用于向油漆提供可清洁性的组合物及方法,所述组合物包含式(I)的水



(I)的组合物是无规共聚物;其中所述式(I)组合物还包含来自亲水性链转移剂的残基。本发明的所述组合物为涂料组合物提供耐久性,同时还为涂料膜提供表面效果,例如增加的水接触角和油接触角、提高的耐积尘性和提高的可清洁性。出于这些原因,本发明的所述组合物尤其适用作外用涂料和油漆的添加剂。

1. 一种组合物, 包含式(I)的水性乳液:



其中

式(I)组合物包含无规共聚物;

$R_f$ 是具有2至6个碳原子的直链或支链全氟烷基, 任选地插入一个或多个 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 或它们的组合;

A为O、S或N( $R'$ ), 其中 $R'$ 为H或具有1至约4个碳原子的烷基;

Q是直链、支链或环状结构的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、硫氧基(sulfoxy)、亚磺酰胺基、甲酰胺基、羰氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基以及此类连接基团的组合;

$R_1$ 为H或 $CH_3$ ;

$R_2$ 独立地选自H或具有1至约4个碳原子的烷基;

r独立地为2至4;

Z为O或 $-NR'$ , 其中 $R'$ 为H或具有1至约4个碳原子的烷基;

$R_3$ 和 $R_4$ 各自独立地为具有1至4个碳原子的烷基、羟乙基、苄基, 或者 $R_3$ 和 $R_4$ 与氮原子一起形成吗啉、吡咯烷或哌啶环;

M为H、 $HN(R_6)_3$ 、Na、Li、Cs、K或它们的混合物;

$R_6$ 为H或具有1至12个碳原子的烷基或羟烷基;

e为0至40;

$R_5$ 为H或具有1至4个碳原子的烷基;

$R_7$ 为具有2至4个碳原子的直链或支链亚烷基;

a为10摩尔%至60摩尔%;

b为0摩尔%至90摩尔%;

c为1摩尔%至90摩尔%; 并且

d为0摩尔%至90摩尔%;

其中 $a+b+c+d$ 之和等于100%; 并且

其中

所述式(I)组合物还包含来自式(II) $(Y-X-S)_gH_{2-g}$ 的亲水性链转移剂的残基,

其中

g为1或2;

X为具有1至约4个碳原子的直链或支链的亚烷基,任选地被选自羟基、羧基或胺的一个或多个亲水性官能团取代;并且

Y为选自羟基、羧基、硫羟或胺的亲水性官能团。

2. 根据权利要求1的组合物,所述组合物具有约1500至约30,000道尔顿的数均分子量 $M_n$ 。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中c在约1摩尔%至约60摩尔%的范围内。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中:

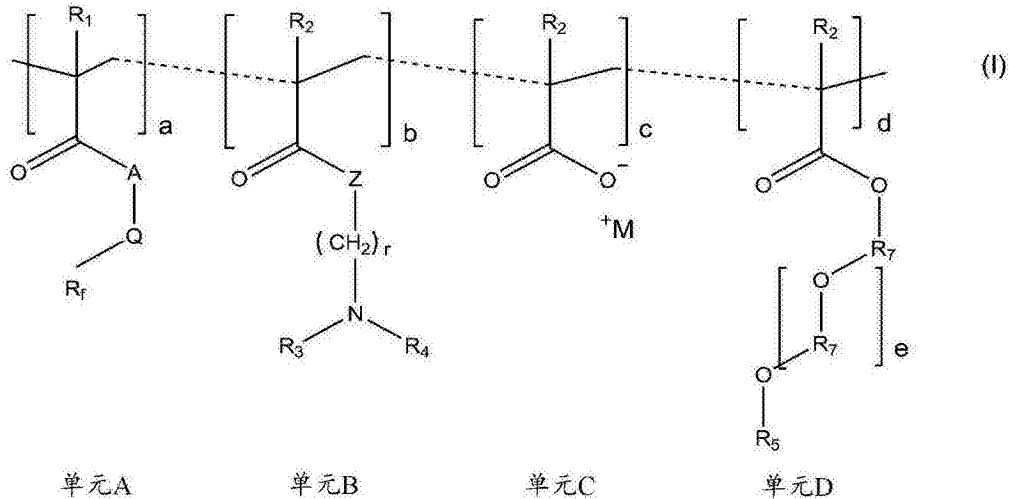
b为至少约0.1摩尔%;或

d为至少约0.1摩尔%。

5. 根据权利要求1所述的组合物,所述组合物包含选自硫代甘油、巯基乙醇、巯基乙酸、二硫代赤藓糖醇、2-巯基丙酸和3-巯基丙酸或它们的混合物的链转移剂的残基。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述残基由基于使用的链转移剂和单体的总量计以约1摩尔%至约25摩尔%的量使用所述链转移剂而得到。

7. 一种赋予涂料组合物可清洁性的方法,包括使涂料基料接触包含式(I)的聚合物组合物:



其中

式(I)组合物是无规共聚物;

$R_f$ 是具有2至6个碳原子的直链或支链全氟烷基,任选地插入一个或多个 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 或它们的组合;

A为O、S或 $N(R')$ ,其中 $R'$ 为H或具有1至约4个碳原子的烷基;

Q是直链、支链或环状结构的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、硫氧基(sulfoxy)、亚磺酰胺基、甲酰胺基、羰氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基以及此类连接基团的组合;

$R_1$ 为H或 $CH_3$ ;

$R_2$ 独立地选自H或具有1至约4个碳原子的烷基;

r独立地为2至4;

Z为O或 $-NR'$ ,其中 $R'$ 为H或具有1至约4个碳原子的烷基;

$R_3$ 和 $R_4$ 各自独立地为具有1至4个碳原子的烷基、羟乙基、苄基,或者 $R_3$ 和 $R_4$ 与氮原子一起形成吗啉、吡咯烷或哌啶环;

M为H、HN(R<sub>6</sub>)<sub>3</sub>、Na、Li、Cs、K或它们的混合物；

R<sub>6</sub>为H或具有1至12个碳原子的烷基或羟烷基；

e为0至40；

R<sub>5</sub>为H或具有1至4个碳原子的烷基；

R<sub>7</sub>为具有2至4个碳原子的直链或支链亚烷基；

a为10摩尔%至60摩尔%；

b为0摩尔%至90摩尔%；

c为1摩尔%至90摩尔%；并且

d为0摩尔%至90摩尔%；

其中a+b+c+d之和等于100%；并且

其中

所述式(I)组合物还包含来自式(II)(Y-X-S)<sub>g</sub>H<sub>2-g</sub>的亲水性链转移剂的残基，

其中

g为1或2；

X为具有1至约4个碳原子的直链或支链的亚烷基，任选地被选自羟基、羧基或胺的一个或多个亲水性官能团取代；并且

Y为选自羟基、羧基、硫羟或胺的亲水性官能团。

8. 根据权利要求7所述的方法，其中所述聚合物组合物具有约1500至约30,000道尔顿的数均分子量M<sub>n</sub>。

9. 根据权利要求7所述的方法，其中：

b为至少0.1摩尔%；或

d为至少0.1摩尔%。

10. 根据权利要求7所述的方法，其中c在1摩尔%至约60摩尔%的范围内。

11. 根据权利要求7所述的方法，其中所述聚合物组合物当加入油漆涂料中时，提供至少2.0的油污可清洁性评分ΔC和至多4.0的耐积尘性。

12. 根据权利要求7所述的方法，其中所述聚合物组合物包含选自硫代甘油、巯基乙醇、巯基乙酸、二硫代赤藓糖醇、2-巯基丙酸和3-巯基丙酸或它们的混合物的链转移剂的残基。

13. 根据权利要求7所述的方法，其中所述涂料基料选自室内油漆、室外油漆、染料或透明涂料形式的丙烯酸系聚合物、环氧树脂聚合物、乙烯基聚合物和聚氨酯聚合物。

14. 一种涂料组合物，包含涂料基料和根据权利要求1所述的组合物，其中所述涂料基料选自室内油漆、室外油漆、染料或透明涂料形式的丙烯酸系聚合物、环氧树脂聚合物、乙烯基聚合物和聚氨酯聚合物。

15. 一种形成根据权利要求1所述的聚合物组合物方法，

包括使式(II)

(Y-X-S)<sub>g</sub>H<sub>2-g</sub> (II)

的亲水性链转移剂接触烯键式不饱和单体，所述烯键式不饱和单体包括：

10摩尔%至60摩尔%的氟化单体，

0摩尔%至90摩尔%的含胺单体，

1摩尔%至90摩尔%的酸性单体，以及

0摩尔%至90摩尔%的亲水单体；  
其中所述单体的总和等于100%。

## 利用亲水性链转移剂制得的用于建筑涂料的氟化聚合物添加剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含具有亲水性链转移剂残基的含氟聚合物的组合物以及它作为建筑涂料组合物(如水基乳胶漆)的添加剂提供耐久表面效果的用途。

### 背景技术

[0002] 氟化聚合物组合物用于制备多种表面处理材料以向基材提供表面效果。许多此类组合物为氟化丙烯酸酯聚合物或共聚物,其在全氟烷基链中主要包含八个或更多个碳以提供期望的特性。Honda等人在Macromolecules, 2005, 38, 5699-5705(《大分子》, 2005年, 第38卷, 第5699-5705页)中提出,对于含有大于8个碳的全氟烷基链而言,以 $R_f$ 基团表示的全氟烷基的取向保持平行构型,而对于具有6个或更少碳原子的此类链而言,则发生重新取向。据称该重新取向会降低表面特性,如接触角。因此,包含较短全氟烷基链的聚合物历来未能成功地商业化。

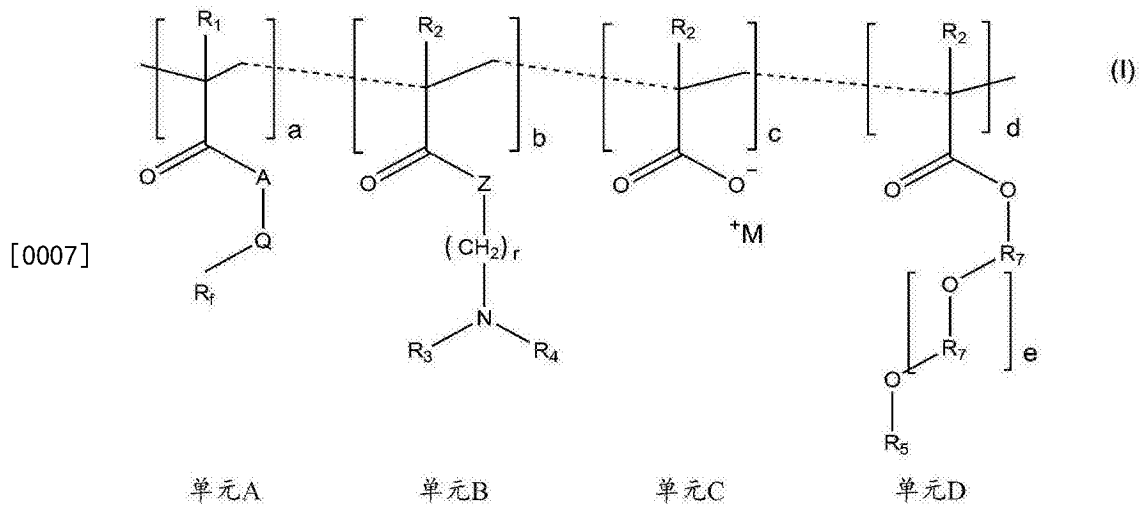
[0003] (甲基)丙烯酸氟代烷基酯共聚物已被用于水性乳液中,如纺织品织物处理工艺的水性乳液中,以提供涂层,所述涂层向所述织物赋予期望的特性,如高度的拒水性、拒醇性和拒油性。如美国专利5,344,903中所公开的,此类(甲基)丙烯酸氟代烷基酯共聚物的水性乳液在施用后需要附加的热固化步骤,以赋予所述纤维期望的拒斥特征。

### 发明内容

[0004] 水基乳胶漆涂料基料(例如用作油漆涂层的那些)往往具有较小的油接触角和较差的可清洁性等级。已使用小分子添加剂(包括含氟表面活性剂)赋予内用漆表面和外用漆表面可清洁性。但是,由于该添加剂尺寸较小,所以它们在经受更极端条件的外用漆中不能提供长期性能和耐久性。此外,小分子添加剂可导致油漆表面起霜。

[0005] 本发明通过加入组合物解决了上述问题,所述组合物包含具有6个或更少碳的短全氟烷基的(甲基)丙烯酸氟代烷基酯共聚物,该组合物利用亲水性链转移剂制成。由于聚合物的性质,本发明的组合物为水基乳胶漆涂料提供性能以及耐久性。此外,聚合物中的亲水性链转移剂残基有助于将组合物分散在水性涂料中。它们赋予涂料膜意想不到的期望表面效果,例如增加的水接触角和油接触角、提高的耐积尘性以及提高的可清洁性。

[0006] 本发明包括一种组合物,该组合物包含式(I)的水性乳液:



[0008] 其中

[0009] 所述式(I)组合物是无规共聚物；

[0010]  $R_f$ 是具有2至6个碳原子的直链或支链全氟烷基，任选地插入一个或多个 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 或它们的组合；

[0011] A为O、S或N(R')，其中R'为H或具有1至约4个碳原子的烷基；

[0012] Q是直链、支链或环状结构的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、硫氧基(sulfoxy)、亚磺酰胺基、甲酰胺基、羰氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基以及此类连接基团的组合；

[0013]  $R_1$ 为H或 $CH_3$ ；

[0014]  $R_2$ 独立地选自H或具有1至约4个碳原子的烷基；

[0015] r独立地为2至4；

[0016] Z为O或 $-NR'$ ，其中R'为H或具有1至约4个碳原子的烷基；

[0017]  $R_3$ 和 $R_4$ 各自独立地为具有1至4个碳原子的烷基、羟乙基、苄基，或者 $R_3$ 和 $R_4$ 与氮原子一起形成吗啉、吡咯烷或哌啶环；

[0018] M为H、 $HN(R_6)_3$ 、Na、Li、Cs、K、Ca、Mg或它们的混合物；

[0019]  $R_6$ 为H或具有1至12个碳原子的烷基或羟烷基；

[0020] e为0至40；

[0021]  $R_5$ 为H或具有1至4个碳原子的烷基；

[0022]  $R_7$ 为具有2至4个碳原子的直链或支链亚烷基；

[0023] a为10摩尔%至60摩尔%；

[0024] b为0摩尔%至90摩尔%；

[0025] c为1摩尔%至90摩尔%；并且

[0026] d为0摩尔%至90摩尔%；

[0027] 其中 $a+b+c+d$ 之和等于100%；并且

[0028] 其中

[0029] 所述式(I)组合物还包含来自式(II) $(Y-X-S)_gH_{2-g}$ 的亲水性链转移剂的残基，

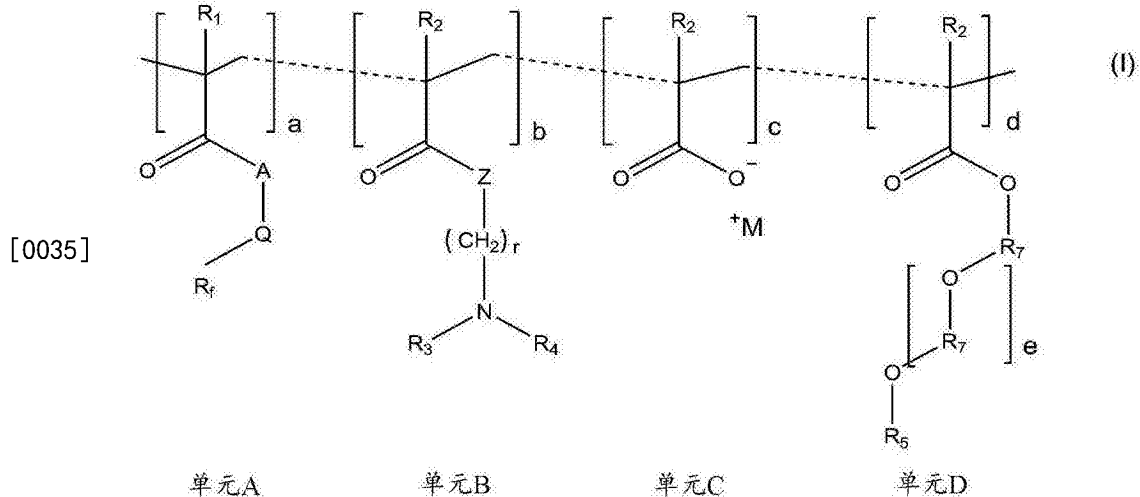
[0030] 其中

[0031] g为1或2；

[0032] X为具有1至约4个碳原子的直链或支链的亚烷基,任选地被选自羟基、羧基或胺的一个或多个亲水性官能团取代;并且

[0033] Y为选自羟基、羧基、硫羟或胺的亲水性官能团。

[0034] 本发明还包括赋予油漆组合物可清洁性和耐积尘性的方法,该方法包括使着色涂料接触式(I)的聚合物组合物:



[0036] 其中

[0037] 所述式(I)组合物是无规共聚物;

[0038] R<sub>f</sub>是具有2至6个碳原子的直链或支链全氟烷基,任选地插入一个或多个-CH<sub>2</sub>-、-CFH-或它们的组合;

[0039] A为O、S或N(R'),其中R'为H或具有1至约4个碳原子的烷基;

[0040] Q是直链、支链或环状结构的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、硫氧基(sulfoxy)、亚磺酰胺基、甲酰胺基、羰氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基以及此类连接基团的组合;

[0041] R<sub>1</sub>为H或CH<sub>3</sub>;

[0042] R<sub>2</sub>独立地选自H或具有1至约4个碳原子的烷基;

[0043] r独立地为2至4;

[0044] Z为O或-NR'-,其中R'为H或具有1至约4个碳原子的烷基;

[0045] R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各自独立地为具有1至4个碳原子的烷基、羟乙基、苄基,或者R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>与氮原子一起形成吗啉、吡咯烷或哌啶环;

[0046] M为H、HN(R<sub>6</sub>)<sub>3</sub>、Na、Li、Cs、K、Ca、Mg或它们的混合物;

[0047] R<sub>6</sub>为H或具有1至12个碳原子的烷基或羟烷基;

[0048] e为0至40;

[0049] R<sub>5</sub>为H或具有1至4个碳原子的烷基;

[0050] R<sub>7</sub>为具有2至4个碳原子的直链或支链亚烷基;

[0051] a为10摩尔%至60摩尔%;

[0052] b为0摩尔%至90摩尔%;

[0053] c为1摩尔%至90摩尔%;并且

[0054] d为0摩尔%至90摩尔%;



[0055] 其中a+b+c+d之和等于100%；并且

[0056] 其中

[0057] 所述式(I)组合物还包含来自式(II)(Y-X-S)<sub>g</sub>H<sub>2-g</sub>的亲水性链转移剂的残基，

[0058] 其中

[0059] g为1或2；

[0060] X为具有1至约4个碳原子的直链或支链的亚烷基，任选地被选自羟基、羧基或胺的一个或多个亲水性官能团取代；并且

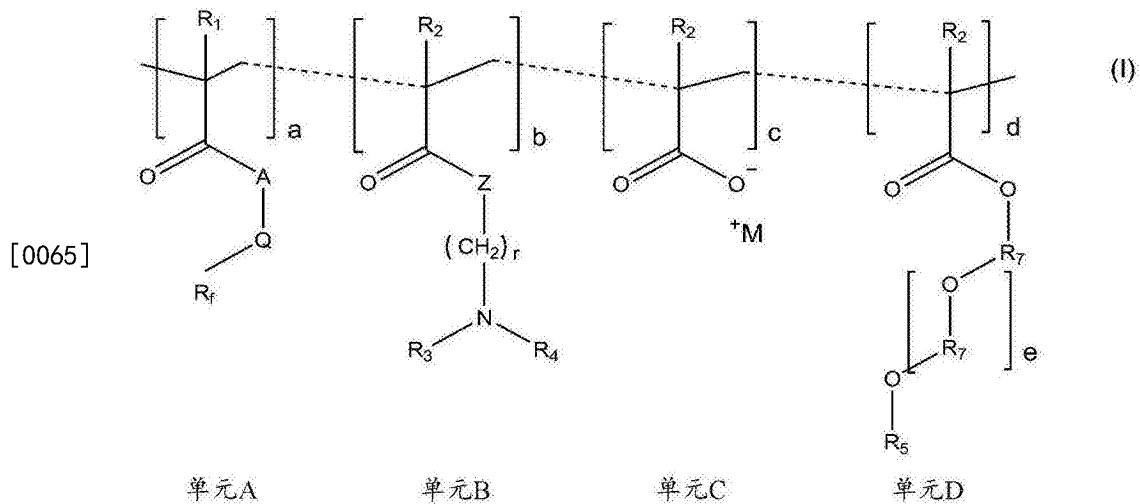
[0061] Y为选自羟基、羧基、硫羟或胺的亲水性官能团。

### 具体实施方式

[0062] 本文商标以大写体表示。

[0063] 术语(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯分别表示甲基丙烯酸和/或丙烯酸，以及甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯；术语(甲基)丙烯酰胺表示甲基丙烯酰胺和/或丙烯酰胺。

[0064] 本发明包括一种组合物，该组合物包含式(I)的水性乳液：



[0066] 其中

[0067] 所述式(I)组合物是无规共聚物；

[0068] R<sub>f</sub>是具有2至6个碳原子的直链或支链全氟烷基，任选地插入一个或多个-CH<sub>2</sub>-、-CFH-或它们的组合；

[0069] A为O、S或N(R')，其中R'为H或具有1至约4个碳原子的烷基；

[0070] Q是直链、支链或环状结构的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、硫氧基(sulfoxy)、亚磺酰胺基、甲酰胺基、羰氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基以及此类连接基团的组合；

[0071] R<sub>1</sub>为H或CH<sub>3</sub>；

[0072] R<sub>2</sub>独立地选自H或具有1至约4个碳原子的烷基；

[0073] r独立地为2至4；

[0074] Z为O或-NR'，其中R'为H或具有1至约4个碳原子的烷基；

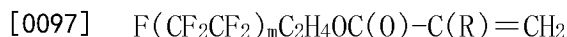
[0075] R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各自独立地为具有1至4个碳原子的烷基、羟乙基、苄基，或者R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>与氮原子一起形成吗啉、吡咯烷或哌啶环；

- [0076] M为H、HN(R<sub>6</sub>)<sub>3</sub>、Na、Li、Cs、K、Ca、Mg或它们的混合物；
- [0077] R<sub>6</sub>为H或具有1至12个碳原子的烷基或羟烷基；
- [0078] e为0至40；
- [0079] R<sub>5</sub>为H或具有1至4个碳原子的烷基；
- [0080] R<sub>7</sub>为具有2至4个碳原子的直链或支链亚烷基；
- [0081] a为10摩尔%至60摩尔%；
- [0082] b为0摩尔%至90摩尔%；
- [0083] c为1摩尔%至90摩尔%；并且
- [0084] d为0摩尔%至90摩尔%；
- [0085] 其中a+b+c+d之和等于100%；并且
- [0086] 其中
- [0087] 所述式(I)组合物还包含来自式(II)(Y-X-S)<sub>g</sub>H<sub>2-g</sub>的亲水性链转移剂的残基，
- [0088] 其中
- [0089] g为1或2；
- [0090] X为具有1至约4个碳原子的直链或支链的亚烷基，任选地被选自羟基、羧基或胺的一个或多个亲水性官能团取代；并且
- [0091] Y为选自羟基、羧基、硫羟或胺的亲水性官能团。
- [0092] 式(I)的(甲基)丙烯酸酯共聚物包含两个或多个重复单元，所述重复单元衍生自来自四个基团中的每个基团的单体。形成式(I)的单元A的单体为氟化单体，例如(甲基)丙烯酸全氟烷基烷基酯；形成式(I)的单元B的单体为含胺单体，例如(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯或二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺；形成式(I)的单元C的单体为酸性单体，例如(甲基)丙烯酸；并且形成式(I)的单元D的单体为亲水单体，例如(甲基)丙烯酸羟烷基酯或烷氧基化(甲基)丙烯酸酯。式(I)的重复单元可以以上述比例按任意无规顺序出现。
- [0093] 聚合物组合物中存在的单元C为至少0.1摩尔%，优选地在1摩尔%至约60摩尔%的范围内，并且最优选地在约20摩尔%至约60摩尔%的范围内。在一个实施例中，聚合物组合物中存在单元B。在该实施例中，b为至少0.1摩尔%，优选地在1摩尔%至约60摩尔%的范围内，并且最优选地在约20摩尔%至约60摩尔%的范围内。在另一个实施例中，聚合物组合物中存在单元D。在该实施例中，d为至少0.1摩尔%，优选地在0.1摩尔%至约60摩尔%的范围内，并且最优选地在约0.1摩尔%至约15摩尔%的范围内。还可将式(I)的聚合物组合物选择为其中存在全部四种单元A、B、C和D。在该实施例中，a优选地为约25摩尔%至约55摩尔%，最优选地为约30摩尔%至约50摩尔%；b优选地为10摩尔%至约50摩尔%，最优选地为约20摩尔%至约40摩尔%；c优选地为10摩尔%至约60摩尔%，最优选地为约20摩尔%至约40摩尔%；并且d优选地为0.1摩尔%至约30摩尔%，最优选地为0.1摩尔%至约15摩尔%。
- [0094] 形成式(I)的水性乳液的无规共聚物必须具有高得足以提供可清洁性和耐久性但低得足以允许聚合物分子迁移通过涂料介质的分子量。优选地，数均分子量M<sub>n</sub>为约1500道尔顿至约30,000道尔顿，更优选地为约5000道尔顿至约20,000道尔顿，并且最优选地为约8000道尔顿至约15,000道尔顿。重均分子量M<sub>w</sub>优选地为约5000道尔顿至约50,000道尔顿，更优选地为约8000道尔顿至约30,000道尔顿，并且最优选地为约10,000道尔顿至约20,000

道尔顿。多分散指数(PDI)优选地为约1.0至约6.0,优选地为约1.1至约2.0,并且最优选地为约1.2至约1.6。

[0095] 可用于形成式(I)的单元A的氟化(甲基)丙烯酸酯单体由对应的醇合成。这些氟化(甲基)丙烯酸酯化合物通过对应的醇与(甲基)丙烯酸的酯化反应或通过(甲基)丙烯酸甲酯的酯交换反应来制备。此类制备是本领域所熟知的。

[0096] 优选地,式(I)的单元A中 $R_f$ 为主要具有2至6个碳原子的全氟烷基,任选地插入一个或多个 $-CH_2-$ 或 $-CFH-$ 基团。更具体地,式(I)中的 $R_f$ 为具有4至约6个碳原子的直链全氟烷基。形成式(I)的单元A的单体一个优选实施例为具有下式的(甲基)丙烯酸全氟烷基乙酯:



[0098] 其中 $m$ 为1至约3或其混合物,并且优选地主要为2至约3或其混合物,并且 $R$ 为H或甲基。

[0099] 单元A中的适宜连接基团Q的例子包括直链、支链或环状结构的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、硫氧基、亚磺酰胺基、甲酰胺基、羰氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基,以及此类连接基团的组合,例如磺酰胺亚烷基。优选地,Q为具有1至约15个碳原子的直链亚烷基或 $-CONR'(C_nM_{2n})-$ , $(C_nH_{2n})$ 基为直链或支链的,优选地为直链的。在A部分和Q部分中, $R'$ 中的烷基是直链或支链的。还可使用氟化单体的混合物。

[0100] 优选地,单元B中的 $Z$ 为 $-O-$ ,并且单元B中的 $r$ 为2或3。 $R_3$ 和 $R_4$ 优选地为具有1个、2个或3个碳原子的烷基。用于形成式(I)的单元B的优选单体的例子为丙烯酸二乙基氨基乙酯和/或甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯。

[0101] 优选地,用于形成式(I)的单元C的单体为丙烯酸或甲基丙烯酸;并且 $M$ 为 $NH_4$ 或 $Na$ 或它们的混合物。单元C的重复单元可通过共聚物与碱的中和反应形成,所述碱包括但不限于碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、氨、烷基胺或烷醇胺。

[0102] 用于形成单元D的优选单体包括一种或多种(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸烷氧基酯或(甲基)丙烯酸聚(亚烷基二醇)酯。适宜的(甲基)丙烯酸羟烷基酯具有2至4个碳原子的烷基链长,并且包括丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸3-羟基丙酯和甲基丙烯酸3-羟基丙酯。优选地, $R_5$ 为H或具有1至2个碳原子的烷基,并且 $r$ 为2。在单元D从一种或多种烷氧基化(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸聚(亚烷基二醇)酯形成的情况中,适宜单体可具有1至40个氧化烯单元/分子,优选地具有5至21个氧化烯单元/分子,并且最优选地具有6至12个氧化烯单元/分子,并且可优选地包括(甲基)丙烯酸乙基三乙二醇酯、乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸聚(乙二醇)酯、(甲基)丙烯酸聚(乙二醇)甲基醚酯、丙氧基化(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸聚(丙二醇)酯或(甲基)丙烯酸聚(丙二醇)甲基醚酯。

[0103] 本发明还涉及形成式(I)聚合物组合物的方法,包括将式(II) $(Y-X-S)_gH_{2-g}$ (II)的亲水性链转移剂与烯键式不饱和单体接触,该烯键式不饱和单体包含:10摩尔%至60摩尔%氟化单体,0至90摩尔%含胺单体,1摩尔%至90摩尔%酸性单体以及0至90摩尔%亲水单体;其中各单体的总和等于100%。

[0104] 本发明中的含氟聚合物通过氟化和非氟化(甲基)丙烯酸酯单体的聚合反应制得。聚合方法包括在自由基引发剂、亲水性链转移剂和任选的其它单体的存在下,在惰性气氛

中,使如上文定义的氟化和非氟化(甲基)丙烯酸酯单体在有机溶剂中接触。例如,可在配备搅拌装置的适宜反应容器中混合单体。按需要提供加热源和冷却源。在一个典型方法中,氟化和非氟化单体在反应器中与溶剂和链转移剂组合形成反应混合物,将该反应混合物加热至适宜的温度,例如80℃。或者,以选定的进料速率将单体按一次一种单体或作为混合物进料至反应器中已存在的溶液中。在该实施例中,反应器中已存在的溶液可包含溶剂;溶剂和链转移剂;或溶剂、链转移剂以及一种或多种单体。在另一个实施例中,以选定的进料速率将链转移剂单独或与一种或多种单体混合进料至反应器中已存在的溶液中。在该实施例中,反应器中已存在的溶液可包含溶剂;溶剂以及一种或多种单体;或溶剂、一种或多种单体和引发剂。在每个实施例中,引发剂可包含在已存在溶液中或者可稍后进料至反应器中。

[0105] 当使用有机过氧化物或偶氮化合物时,20至90℃范围内的温度可能是适宜的,这取决于例如有机溶剂的选择和自由基引发剂的选择。当使用氧化-还原引发剂时,适宜的温度为0至50℃。自由基引发剂通常在反应混合物达到适宜的反应温度或活化温度后加入。

[0106] 适宜的自由基引发剂包括有机过氧化物和偶氮化合物。尤其可用的有机过氧化物的例子为过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化物、过氧化乙酰和月桂基过氧化物。尤其可用的偶氮化合物的例子包括2,2'-偶氮二(2-脞基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮二(异丁脞)二盐酸盐和偶氮二异丁脞。偶氮引发剂可以商品名“VAZO”从特拉华州威尔明顿的E.I.内穆尔杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)商购获得。

[0107] 适宜的氧化还原引发剂包括过氧二硫酸钾或过氧二硫酸铵;过氧化物的组合,例如过氧化氢与 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{+}$ 的组合; $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 或 $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 与 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{ClO}^{3-}$ 或 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的组合;有机醇类与 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{V}^{5+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 或 $\text{Mn}^{3+}$ 的组合;以及过氧二磷酸化合物与 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{V}^{5+}$ 或 $\text{Co}^{2+}$ 的组合。当需要低温或快速活化时,可使用这类体系。

[0108] 自由基引发剂一般在反应单体已溶解于溶剂中之后和/或在反应混合物达到所需温度之后的一段时间内加入。加入有效量的自由基引发剂。自由基引发剂的“有效量”是指足以引发单体之间的反应,并且优选使反应持续足够的时间以使聚合物产物收率最大化的量。引发剂的有效量将随着所用的确切组合物和反应条件而变化。对于指定的一组条件而言,本领域技术人员易于以实验方法确定引发剂的有效量。

[0109] 本发明的组合物还包含来自亲水性链转移剂(也已知为聚合调节剂)的残基。术语“残基”在本文中定义为链转移剂结构的共价结合至聚合物分子的那部分。总的聚合物反应混合物也可包含一些不含链转移剂残基的聚合物分子。

[0110] 可使用链转移剂的量限制或控制含氟聚合物的分子量,基于所使用链转移剂和单体的总量计,通常链转移剂的量为约1摩尔%至25摩尔%,优选地约2摩尔%至20摩尔%,更优选地约3摩尔%至15摩尔%,并且最优选地约5摩尔%至10摩尔%。适宜的亲水性链转移剂具有式

[0111] (II)  $(\text{Y-X-S})_g\text{H}_{2-g}$ ,

[0112] 其中g为1或2;X为具有1至约4个碳原子的直链或支链的亚烷基,任选地被选自羟基、羧基或胺的一个或多个亲水性官能团取代;并且Y为选自羟基、羧基、硫羟或胺的亲水性官能团。链转移剂式式当g=2时,链转移剂是式Y-X-S-S-X-Y的二硫化物化合物。优选的链转移剂包括硫代甘油、巯基乙酸、二巯基乙酸、二硫代赤藓糖醇、2-巯基丙酸和3-巯基丙酸,或它们的混合物。

[0113] 适宜的溶剂为沸点小于130℃的烷烃、醇类和酮类。适用于制备含氟聚合物的有机溶剂包括甲基异丁基酮、乙酸丁酯、四氢呋喃、丙酮、异丙醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、环己烷、己烷、二氧杂环己烷、六氟异丙醇、以及其中两种或更多种的混合物。优选的是环己烷、异丙醇、甲基异丁基酮或它们的混合物。特别优选的是异丙醇和甲基异丁基酮的共混物，因为这两种溶剂与水形成沸点低于100℃的共沸物，有利于将它们从最终的水性分散体中除去。还可使用有机溶剂与其他类型共溶剂(包括水)的共混物。优选的是包含约20%至约80%甲基异丁基酮的异丙醇/甲基异丁基酮共混物。

[0114] 在本发明方法中使用的如上所述的共聚物优选地为水性分散体形式。聚合反应完成后，如可以利用<sup>1</sup>H NMR监测到的那样，可用碱性水溶液中和酸性聚合物溶液形成水性分散体。所需碱的量通过假设所有酸官能团完全形成盐来计算。任选地，添加0至5摩尔%过量的碱以确保所有酸转变成盐。乳液的最终pH值在约6至约9之间，并且优选在6至8之间。适用于中和作用的碱为碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、氨、烷基胺或烷醇胺。优选的是氨溶液。中和作用后，可通过蒸馏除去有机溶剂，以形成完全水性体系。

[0115] 如上所述制得的含氟聚合物组合物可直接用于涂料组合物中，或可加入添加的溶剂(“施用溶剂”)以达到期望的固形物含量。施用溶剂通常为选自醇类和酮类的溶剂。

[0116] 该含氟聚合物组合物可用作涂料添加剂，其中可将该含氟聚合物组合物加入到施用至基材的涂料基料中。因此，本发明提供了赋予油漆组合物可清洁性和耐积尘性的方法，该方法包括使着色涂料接触式(I)的聚合物组合物，其中

[0117] 所述式(I)组合物是无规共聚物；

[0118] R<sub>f</sub>是具有2至6个碳原子的直链或支链全氟烷基，任选地插入一个或多个-CH<sub>2</sub>-、-CFH-或它们的组合；

[0119] A为O、S或N(R')，其中R'为H或具有1至约4个碳原子的烷基；

[0120] Q是直链、支链或环状结构的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、硫氧基(sulfoxy)、亚磺酰胺基、甲酰胺基、羰氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基以及此类连接基团的组合；

[0121] R<sub>1</sub>为H或CH<sub>3</sub>；

[0122] R<sub>2</sub>独立地选自H或具有1至约4个碳原子的烷基；

[0123] r独立地为2至4；

[0124] Z为O或-NR'-，其中R'为H或具有1至约4个碳原子的烷基；

[0125] R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各自独立地为具有1至4个碳原子的烷基、羟乙基、苄基，或者R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>与氮原子一起形成吗啉、吡咯烷或哌啶环；

[0126] M为H、HN(R<sub>6</sub>)<sub>3</sub>、Na、Li、Cs、K、Ca、Mg或它们的混合物；

[0127] R<sub>6</sub>为H或具有1至12个碳原子的烷基或羟烷基；

[0128] e为0至40；

[0129] R<sub>5</sub>为H或具有1至4个碳原子的烷基；

[0130] a为10摩尔%至60摩尔%；

[0131] b为0摩尔%至90摩尔%；

[0132] c为1摩尔%至90摩尔%；并且

[0133] d为0摩尔%至90摩尔%；

[0134] 其中 $a+b+c+d$ 之和等于100%；并且

[0135] 其中

[0136] 所述式(I)组合物还包含来自式(II) $(Y-X-S)_gH_{2-g}$ 的亲水性链转移剂的残基，

[0137] 其中

[0138]  $g$ 为1或2；

[0139]  $X$ 为具有1至约4个碳原子的直链或支链的亚烷基，任选地被选自羟基、羧基或胺的一个或多个亲水性官能团取代；并且

[0140]  $Y$ 为选自羟基、羧基、硫羟或胺的亲水性官能团。

[0141] 本发明的组合物提供了干燥涂料，当加入涂料基料中时，该涂料的油污可清洁等级 $\Delta C$ 为至少2.0，优选地为至少3.0，并且耐积尘性 $\Delta L$ 为至多4.5，优选地为4.0。如本文所用，术语“涂料基料”为组合物，通常为水基乳胶漆，其被施用至基材以在基材表面上形成持久性膜。通常，它们包含树脂，例如丙烯酸类树脂、环氧树脂、乙烯基类树脂、聚氨酯类树脂等。这类油漆易于购自市场上的多个大品牌。这些涂料基料包括室内油漆、室外油漆、染料和类似涂料。因此，本发明涉及包含涂料基料和式(I)的聚合物组合物的涂料。这类涂料可以是着色的或未着色的。

[0142] 当用作涂料基料的添加剂时，如本文所述的含氟聚合物组合物通过例如将所述含氟聚合物组合物与涂料基料混合，经由充分接触而被有效引入到涂料基料中。例如并且便利地在环境温度下实施含氟聚合物与涂料基料的接触。可采用更复杂的接触或混合方法，如使用机械摇荡器或供热。此类方法一般不必要，并且一般不显著改善最终的涂料组合物。

[0143] 当用作涂料基料的添加剂时，本发明的组合物一般按含氟聚合物干重相对于湿漆重量的重量百分比计约0.001重量%至约1重量%加入。优选地，将约0.01重量%至约0.5重量%，并且更优选约0.05重量%至约0.25重量%的含氟聚合物加入到漆中。

[0144] 本发明的涂料组合物可用于向多种基材提供保护性和/或装饰性涂层。此类基材主要包括构造材料和硬质表面。所述基材优选地选自木材、金属、墙板、砖石、混凝土、纤维板和纸材。其它材料也可用作基材。

[0145] 本发明的涂料可用于处理基材，通过将基材与包含涂料基料和式(I)聚合物组合物的涂料组合物接触，并将涂料组合物干燥或固化在基材上，从而处理基材。可采用任何使涂料组合物接触基材的方法。此类方法是本领域技术人员熟知的，如刷涂、喷雾、辊涂、刮涂、擦拭、浸蘸、泡沫、液体注射、浸没或浇铸。

[0146] 本发明的组合物为水基乳胶漆涂料提供性能以及耐久性。它们赋予涂料膜意想不到的期望表面效果，例如增加的水接触角和油接触角、提高的耐积尘性以及提高的可清洁性。出于这些原因，本发明的组合物尤其适用作外部涂料和油漆的添加剂。

[0147] 材料和测试方法

[0148] 除非另外指明，否则所有溶剂和试剂均购自西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)，并且按供应的原样直接使用。甲基丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛酯和丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛酯购自杜邦应用化学与氟产品部(DuPont Chemicals & Fluoroproducts)。利用配备有示差折光率检测器、多角度光散射光度计和示差毛细管粘度计ViscoStar™的尺寸排阻色谱(SEC)系统[Alliance 2695™, 马萨诸塞州米尔福德的沃特世公司(Waters Corporation(Milford, MA))]进行分子量分析。

[0149] 测试方法

[0150] 油漆中聚合物添加剂的定量投料和测试板涂敷

[0151] 将350ppm氟水平的本发明含氟丙烯酸共聚物的水性分散体加入选定的市售外用和内用乳胶漆中,在定量投料前,该外用和内用乳胶漆不含有含氟添加剂。使用顶置式考尔斯叶片搅拌器(Cowles Blade stirrer)在600rpm下混合样品10分钟。然后将混合物转移至玻璃瓶,密封并放置在辊式开炼机上过夜,使含氟聚合物均匀混合。然后使用5mL伯德式涂膜器(bird-applicator)通过BYK-Gardner刮涂装置将样品均匀刮涂在黑色Leneta Mylar<sup>®</sup>卡(5.5"×10")或铝Q-板(4"×12")上。之后将漆膜在室温下干燥7天。

[0152] 测试方法1通过接触角测量评价拒油性

[0153] 使用油接触角测量来测试含氟添加剂向漆膜表面的迁移。通过测角计在涂敷了干燥漆膜的Leneta板的1英寸测试带上进行油接触角测试。使用Ramé-Hart 200型标准自动测角计,该测角计采用DROPimage标准软件并且配备有250μL注射器的自动分配体系和带照明的标本台组合件。测角计相机通过接口与计算机相连,使得能够在计算机屏幕上看到液滴。使用该软件,可在计算机屏幕上独立调节水平轴线和正交线。

[0154] 在测量接触角之前,将样品放置于样品台上并调节竖直游标对齐目镜的水平线(轴线),与样品的水平面重合。定位该台相对于目镜的水平位置以便观察样品界面处测试流体的液滴界面区的一侧。

[0155] 为测定测试流体在样本上的接触角,使用30μL的吸移管尖头和自动分配体系转移校准量的测试流体,将大约一滴测试流体分配到样本上。对于油接触角测量,适宜采用十六烷。在200型情况下,在经由样本台调节使样本水平后,经由软件调节水平线和正交线,并且计算机根据模拟液滴外观来计算接触角。初始接触角是将测试流体分配到样本表面上之后立即测得的角度。大于30度的初始接触角是有效拒油性的标志。

[0156] 测试方法2外用漆的耐积尘性(DPR)测试

[0157] DPR测试用于评价涂漆的板抗积尘的能力。使用含硅胶(38.7%)、氧化铝粉末(38.7%)、黑色氧化铁粉末(19.35%)和灯黑粉末(3.22%)的人造干灰尘进行该项测试。混合各粉尘组分并在滚筒上放置48h以充分混合并储存在干燥箱中。

[0158] 将外用漆样品刮涂在切割成1.5"×2"大小的铝Q-板上,并将这些样品的四个重复样用胶带固定到4"×6"金属板上。使用Hunter Lab色度计测量每个Q-板的初始白度( $L^*_{\text{初始}}$ )。然后将4"×6"金属板插入到在木块中切出的45度角狭槽中。使用带金属网的粉尘涂敷器将粉尘分配到板上,直到各板完全被粉尘覆盖。然后通过浅盘内轻敲木块上安装的各板5次,除去过量的粉尘。然后将支承各个带粉尘的板的4"×6"板夹持到Vortex-Genie 2上60秒,以除去任何残余的粉尘。之后移除该板并敲击10次以除去任何残余的粉尘。使用相同的色度计再次测量每个1.5"×2"样品的白度( $L^*_{\text{除尘}}$ ),记录加粉尘前后白度的差值。计算该数值的平均值。DPR用 $\Delta L^*$ 表示,其中 $\Delta L^* = (L^*_{\text{初始}} - L^*_{\text{加粉尘}})$ 。 $\Delta L^*$ 值越小表示耐积尘性越好。

[0159] 测试方法3内用漆的Leneta油污可清洁性

[0160] 使用修订版的ASTMD3450测定涂漆板的油污可清洁性。如在涂敷方法中所述的,将定量投料在内用平光漆中的测试材料涂敷到黑色Leneta卡上。将干燥样品切割成4"×3"大

小用于测试。在一半膜上设置薄的、均匀铺设的Leneta污染介质(Leneta碳黑在Vaseline<sup>®</sup>中的5重量%分散体)层,并静置1小时。轻轻刮去过量的污渍并用干净纸巾擦拭,直至没有可见污渍能够擦除。然后将该板移至Gardco磨损测试仪,在磨损测试仪在清洗块处覆盖有8层粗棉布。用10mL的1%温和洗涤剂水溶液润湿粗棉布,并通过将清洗块在污染的板上移动进行可洗性测试。5次循环后,用去离子水冲洗该板并静置干燥12小时。使用Hunter lab色度计测量未清洗的污染漆膜和清洗后的污染漆膜的白度以得到L值。根据以下公式计算可清洁性:可清洁性 $= (L_{\text{清洗的漆膜}} - L_{\text{未清洗的污染漆膜}}) \times 10 / (L_{\text{未清洗的漆膜}} - L_{\text{未清洗的污染漆膜}})$ 。类似地,同时测量不含氟化添加剂的对照样品的可清洁性等级。确定样品和对照的可清洁性等级之间的差值并表示为可清洁性评分 $\Delta C$ 。 $\Delta C$ 越高,性能越好,表明与对照相比,经处理的样品上残留的污染物的量相对较少。负的 $\Delta C$ 表示样品比对照更差。

#### [0161] 实例

#### [0162] 实例1

[0163] 向配备有回流冷凝器、隔片和热电偶的三颈圆底烧瓶中加入甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(6.80g,15.73mmol)、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯(2.19g,11.82mmol)、甲基丙烯酸(1.02g,11.85mmol)、甲基丙烯酸聚(乙二醇)酯、甲醚(平均 $M_n$  950,0.20g,0.21mmol)、甲基异丁基酮(MIBK)(3.75g,37.44mmol)、异丙醇(IPA)(11.25g)和1-硫代甘油(0.40g,3.70mmol)。室温下用 $N_2$ 气吹扫烧瓶一小时。使用油浴加热烧瓶至内部温度为 $80^\circ C$ ,通过注射器一次性加入VAZO-67(0.20g,1.04mmol)的MIBK(1g)溶液。将内部温度再次升至 $80^\circ C$ ,然后继续搅拌反应16小时。使反应混合物冷却至室温, $^1H$  NMR分析确定有 $>97\%$ 的单体转化率。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量。 $M_n=11.2kDa$ , $M_w=13.8kDa$ , $PDI=1.24$ 。

[0164] 向聚合物的MIBK/IPA溶液的3.0g等分试样中加入水(4.8g),接着加入28重量%的氨水溶液,直至混合物pH达到7-8。将混合物在 $60^\circ C$ 下加热4小时,在真空下蒸馏出有机溶剂,得到14重量%的澄清聚合物水性分散体。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

#### [0165] 比较例1A

[0166] 本比较例描述了实例1中所述的聚合物组合物的合成,但未使用链转移剂。

[0167] 采用与实例1所述方法类似的方法,在MIBK(3.75g)、IPA(11.25g)和VAZO-67(0.20g,1.04mmol)中聚合甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(6.80g,15.73mmol)、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯(2.19g,11.82mmol)、甲基丙烯酸(1.02g,11.85mmol)、甲基丙烯酸聚(乙二醇)酯、甲醚(平均 $M_n$  950,0.20g,0.21mmol),得到黄色溶液。通过NMR测得单体转化率 $>98\%$ 。分子量分析估值为: $M_n=30,390Da$ , $M_w=56,870Da$ 以及 $PDI 1.87$ 。

[0168] 将该聚合物溶液的3.0g等分试样通过与28重量%的氨水溶液一起加热直至混合物pH达到7-8,从而分散在水(4.8g)中。在真空下除去有机溶剂,得到11重量%的分散在水中的澄清聚合物分散体。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

#### [0169] 实例2

[0170] 采用与实例1所述方法类似的方法,使用VAZO-67(0.20g,1.04mmol)引发剂,在MIBK(3.75g)、IPA(11.25g)和1-硫代甘油(0.40g,3.70mmol)中聚合甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(6.80g,15.73mmol)、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯(2.19g,11.82mmol)、甲基丙



烯酸(1.02g, 11.85mmol)、甲基丙烯酸聚(乙二醇)酯(平均 $M_n$  550, 0.20g, 0.36mmol), 得到黄色聚合物溶液。通过 $^1\text{H}$  NMR测得单体转化率 $>96\%$ 。分子量分析估值为: $M_n=12.9\text{kDa}$ ,  $M_w=17.4\text{kDa}$ 以及PDI 1.35。

[0171] 将该聚合物溶液的3.0g等分试样通过与28重量%的氨水溶液一起加热直至混合物pH达到7-8, 从而分散在水(4.8g)中。在真空下除去有机溶剂, 得到11重量%的分散在水中的澄清聚合物分散体。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中, 并根据上述测试方法评价刮涂板。

#### [0172] 实例3

[0173] 采用与实例1所述方法类似的方法, 在MIBK(3.75g)、IPA(11.25g)、1-硫代甘油(0.40g, 3.70mmol)和VAZO-67(0.20g, 1.04mmol)的溶液中聚合甲基丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛酯(6.80g, 15.73mmol)、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯(2.19g, 11.82mmol)、甲基丙烯酸(1.02g, 11.85mmol)、甲基丙烯酸(羟乙基)酯(0.20g, 1.54mmol), 得到黄色溶液。通过 $^1\text{H}$  NMR测得单体转化率 $>94\%$ 。分子量分析估值为: $M_n=12.6\text{kDa}$ ,  $M_w=17.4\text{kDa}$ 以及PDI 1.39。

[0174] 将该聚合物溶液的3.0g等分试样通过与28重量%的氨水溶液一起加热直至混合物pH达到7-8, 从而分散在水(4.8g)中。在真空下除去有机溶剂, 得到14重量%的分散在水中的澄清聚合物分散体。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中, 并根据上述测试方法评价刮涂板。

#### [0175] 实例4

[0176] 向配备有回流冷凝器、隔片和热电偶的三颈圆底烧瓶中加入溶于21.8ml MIBK/IPA(1:3w/w)溶液的1-硫代甘油(0.839g, 7.76mmol)溶液。将该溶液加热至 $80^\circ\text{C}$ , 然后通过注射泵在6小时的时间段内同时加入溶于40ml MIBK/IPA中的甲基丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛酯(14.53g, 33.64mmol)、聚(乙二醇)甲醚(平均 $M_n$  300, 6.31g, 21.02mmol)、甲基丙烯酸(2.53g, 29.44mmol)、氯化钠(0.018g, 0.31mmol)的单体混合物以及溶于9ml MIBK/IPA中的VAZO-67(0.428g, 2.23mmol)。在氮气下使反应混合物在 $80^\circ\text{C}$ 下搅拌18小时。用氢氧化钠溶液(1甲基丙烯酸当量)中和所得溶液, 然后在真空下除去有机溶剂, 得到33.9重量%的聚合物水溶液。分子量分析估值为: $M_n=9.1\text{kDa}$ ,  $M_w=13.0\text{kDa}$ 以及PDI 1.43。

[0177] 将计算量的该聚合物分散体(350ppm氟)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中, 并根据上述测试方法评价刮涂板。

#### [0178] 实例5

[0179] 采用与实例4所述方法类似的方法, 在MIBK/IPA中聚合甲基丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛酯(14.53g, 33.64mmol)、聚(乙二醇)甲醚(平均 $M_n$ 470, 9.88g, 21.02mmol)、甲基丙烯酸(2.53g, 29.44mmol)、氯化钠(0.018g, 0.31mmol)、1-硫代甘油(0.839g, 7.76mmol)和VAZO-67(0.428g, 2.23mmol), 得到浅黄色聚合物溶液。使用氢氧化钠溶液(1甲基丙烯酸当量)中和, 之后蒸发溶剂, 得到33.5重量%的聚合物水溶液。分子量分析估值为: $M_n=11.1\text{kDa}$ ,  $M_w=18.1\text{kDa}$ 以及PDI 1.63。

[0180] 将计算量的该聚合物分散体(350ppm氟)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中, 并根据上述测试方法评价刮涂板。

#### [0181] 实例6

[0182] 采用与实例4所述方法类似的方法, 在MIBK/IPA中聚合甲基丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-

全氟辛酯(14.53g, 33.64mmol)、甲基丙烯酸聚(乙二醇)酯(平均 $M_n$  526, 11.06g, 21.02mmol)、甲基丙烯酸(2.53g, 29.44mmol)、氯化钠(0.018g, 0.31mmol)、1-硫代甘油(0.839g, 7.76mmol)和VAZO-67(0.428g, 2.23mmol), 得到浅黄色聚合物溶液。使用氢氧化钠溶液(1甲基丙烯酸当量)中和, 之后蒸发溶剂, 得到37.1重量%的聚合物水溶液。分子量分析估值为: $M_n=8.4\text{kDa}$ ,  $M_w=45.6\text{kDa}$ 以及PDI 5.44。

[0183] 将计算量的该聚合物分散体(350ppm氟)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中, 并根据上述测试方法评价刮涂板。

#### [0184] 实例7

[0185] 在氮气下, 将1-硫代甘油(1.62g, 15mmol)和MIBK/IPA混合物(7mL, 1:2.2w/w)搅拌加入250mL三颈圆底烧瓶中。将该溶液加热至80℃, 之后在6小时的时间段内分别加入溶于MIBK/IPA混合物(3mL, 1:2.2w/w)中的单体混合物甲基丙烯酸2-(全氟己基)乙基酯(化学式甲基丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛酯, 17.3g, 40mmol)和甲基丙烯酸(4.3g, 50mmol)和溶于MIBK/IPA混合物(19mL, 1:2.2w/w)中的VAZO-67(0.43g, 2.24mmol)。在氮气下使反应混合物在80℃下搅拌18小时。使用氢氧化钠溶液(1甲基丙烯酸当量)中和反应混合物。除去有机溶剂, 得到12.8重量%的聚合物水溶液。分子量分析估值为: $M_n=3.1\text{kDa}$ ,  $M_w=6.2\text{kDa}$ 以及PDI 2.0。

[0186] 将计算量的该聚合物分散体(350ppm氟)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中, 并根据上述测试方法评价刮涂板。

#### [0187] 实例8

[0188] 在氮气下, 将3-巯基丙酸(1.8g, 17mmol)和水/IPA混合物(7mL, 1:4w/w)搅拌加入250mL三颈圆底烧瓶中。将该溶液加热至80℃, 之后在6小时的时间段分别加入溶于水/IPA混合物(3mL, 1:4w/w)中的单体混合物甲基丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛酯(17.3g, 40mmol)和甲基丙烯酸(4.3g, 50mmol)和溶于水/IPA混合物(19mL, 1:4w/w)中的VAZO-68(0.63g, 2.24mmol)。在氮气下使反应混合物在80℃下搅拌18小时。使用氢氧化钠溶液(1甲基丙烯酸当量)中和反应混合物。除去有机溶剂, 得到13.7重量%的聚合物水溶液。分子量分析估值为: $M_n=9.5\text{kDa}$ ,  $M_w=13.5\text{kDa}$ 以及PDI 1.43。

[0189] 将计算量的该聚合物分散体(350ppm氟)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中, 并根据上述测试方法评价刮涂板。

#### [0190] 实例9

[0191] 向配备有回流冷凝器、隔片和热电偶的250mL三颈圆底烧瓶中加入甲基丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛酯(14.58g, 33.8mmol)、甲基丙烯酸2-(二乙基氨基)乙酯(3.57g, 19.3mmol)、甲基丙烯酸(2.67g, 31.0mmol), 之后加入MIBK(10.0g, 100mmol)、IPA(27.5g, 458mmol)和2-巯基乙醇(0.840g, 10.75mmol)。在室温下, 使用注射针将反应溶液在表面下用 $N_2$ 吹扫1小时。使用油浴加热烧瓶至内部温度为80℃, 通过注射器一次性加入VAZO-67(0.395g, 2.05mmol)的甲基异丁基酮(2mL)溶液。将内部温度再次升至80℃, 然后继续搅拌反应16至22小时。使反应混合物冷却至室温,  $^1\text{H}$  NMR分析确定有>95%的单体转化率。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量,  $M_n=2.8\text{kDa}$ ,  $M_w=5.8\text{kDa}$ , PDI=2.05。

[0192] 将反应混合物再次加热至80℃。将溶于 $H_2O$ (58.3g)中的NaOH(1.21g, 31.0mmol)中和溶液加热至45℃, 并在20分钟内通过加料漏斗逐滴加入以得到澄清溶液。将混合物在

80℃下再加热一小时,通过旋转蒸发除去有机溶剂,得到混浊的黄色水性分散体(14.9%固形物,pH 11)。将计算量的该聚合物分散体(1.17g,350ppm F)加入外用漆样品和内用漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

[0193] 比较例9A

[0194] 采用与实例9所述方法类似的方法,使用VAZO-67(0.395g,2.05mmol)引发剂和1-十二硫羧(0.840g,4.15mmol)链转移剂,间歇聚合甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.58g,33.8mmol)、甲基丙烯酸2-(二乙基氨基)乙酯(3.57g,19.3mmol)和甲基丙烯酸(2.67g,31.0mmol),得到聚合物溶液,具有>95%的单体转化率(<sup>1</sup>H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量, $M_n=7.0\text{kDa}$ , $M_w=12.9\text{kDa}$ , $PDI=1.86$ 。

[0195] 使用溶于H<sub>2</sub>O(58.3g)中的NaOH(1.21g,31.0mmol)中和聚合物,之后在真空下除去有机溶剂,得到混浊的黄色水性分散体(24.4%固形物,pH11)。将计算量的该聚合物分散体(0350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

[0196] 实例10

[0197] 向配备有回流冷凝器、隔片和热电偶的250mL三颈圆底烧瓶中加入MIBK(9.0g,90.9mmol)和IPA(20.0g,333.3mmol)。在室温下,使用注射针将反应溶液在表面下用N<sub>2</sub>吹扫1小时。将甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.58g,33.8mmol)、甲基丙烯酸2-(二乙基氨基)乙酯(3.57g,19.3mmol)和甲基丙烯酸(2.67g,31.0mmol)加入单独的100mL单颈圆底烧瓶中并用隔片盖住。向该含有单体的烧瓶中加入预喷射的溶剂,使总体积达到20mL。在室温下,使用注射针将单体溶液在表面下用N<sub>2</sub>吹扫1小时。将VAZO-67(0.395g,2.05mmol)溶解到预喷射的溶剂中,使总体积达到20mL。向含有剩余量的喷射溶剂的反应烧瓶中加入1-硫代甘油(0.840g,7.76mmol)。使用油浴加热烧瓶至内部温度为80℃。将含有单体和引发剂的注射器单独设定以使用双注射泵在6h的时间段内递送它们的内容物。完全递送注射器内容物后,使反应器再搅拌14小时。使反应混合物冷却至室温,<sup>1</sup>H NMR分析确定有>95%的单体转化率。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量, $M_n=13.9\text{kDa}$ , $M_w=62.5\text{kDa}$ , $PDI=4.6$ 。

[0198] 将反应混合物再次加热至80℃。

[0199] 将溶于H<sub>2</sub>O(58.3gmmol)中的NaOH(1.88g,47.0mmol)中和溶液加热至45℃,并在20分钟内通过加料漏斗逐滴加入以得到澄清溶液。将混合物在80℃下再加热几小时,通过旋转蒸发除去有机溶剂,得到混浊的黄色水性分散体(16.0重量%固形物,pH 11)。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

[0200] 比较例10A

[0201] 采用与实例10所述方法类似的方法,使用VAZO-67(0.395g,2.05mmol)引发剂,半间歇聚合甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.58g,33.8mmol)、甲基丙烯酸2-(二乙基氨基)乙酯(3.57g,19.3mmol)和甲基丙烯酸(2.67g,31.0mmol),得到聚合物溶液,具有>95%的单体转化率(<sup>1</sup>H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量, $M_n=12.0\text{kDa}$ , $M_w=24.2\text{kDa}$ , $PDI=2.02$ 。

[0202] 使用溶于H<sub>2</sub>O(58.3g)中的NaOH(1.88g,47.0mmol)中和聚合物,之后在真空下除去有机溶剂,得到混浊的黄色水性分散体(21.7重量%固形物,pH 11)。将计算量的该聚合物分散体(0350ppm F)加入外用漆样品和内用漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

[0203] 比较例10B

[0204] 采用与实例10所述方法类似的方法,使用VAZO-67(0.395g,2.05mmol)引发剂和1H,1H,2H,2H-全氟辛硫脲(0.840g,2.21mmol)链转移剂,半间歇聚合甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.58g,33.8mmol)、甲基丙烯酸2-(二乙基氨基)乙酯(3.57g,19.3mmol)和甲基丙烯酸(2.67g,31.0mmol),得到聚合物溶液,具有>95%的单体转化率(<sup>1</sup>H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量, $M_n=11.2\text{kDa}$ , $M_w=20.5\text{kDa}$ , $PDI=1.83$ 。

[0205] 使用溶于H<sub>2</sub>O(58.3g)中的NaOH(1.88g,47.0mmol)中和聚合物,之后在真空下除去有机溶剂,得到浑浊的黄色水性分散体(22.7重量%固形物,pH 11)。将计算量的该聚合物分散体(0350ppm F)加入外用漆样品和内用漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

[0206] 实例11

[0207] 采用与实例10所述方法类似的方法,使用VAZO-67(0.395g,2.05mmol)引发剂和1-硫代甘油/巯基乙醇(0.420g,3.88mmol)/(0.420g,5.37mmol)链转移剂混合物,半间歇聚合甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.58g,33.8mmol)、甲基丙烯酸2-(二乙基氨基)乙酯(3.57g,19.3mmol)和甲基丙烯酸(2.67g,31.0mmol),得到聚合物溶液,具有>95%的单体转化率(<sup>1</sup>H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量, $M_n=10.6\text{kDa}$ , $M_w=18.0\text{kDa}$ , $PDI=1.70$ 。

[0208] 使用溶于H<sub>2</sub>O(58.3g,3239mmol)中的NaOH(1.88g,47.0mmol)中和聚合物,之后在真空下除去有机溶剂,得到混浊的黄色水性分散体(24重量%固形物,pH 11)。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

[0209] 实例12

[0210] 采用与实例10所述方法类似的方法,使用VAZO-67(0.395g,2.05mmol)引发剂,半间歇聚合甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.58g,33.8mmol)、甲基丙烯酸2-羟乙酯(2.51g,19.3mmol)和甲基丙烯酸(2.67g,31.0mmol),得到聚合物溶液,具有>95%的单体转化率(<sup>1</sup>H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量, $M_n=5.3\text{kDa}$ , $M_w=9.9\text{kDa}$ , $PDI=1.85$ 。

[0211] 使用溶于H<sub>2</sub>O(58.3g)中的NH<sub>4</sub>OH(2.87g,47.0mmol)中和聚合物,之后在真空下除去有机溶剂,得到浑浊的黄色水性分散体(21.7%固形物,pH 7-8)。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

[0212] 比较例12A

[0213] 采用与实例10所述方法类似的方法,使用VAZO-67(0.395g,2.05mmol)引发剂和1-硫代甘油(0.840g,7.76mmol)链转移剂,半间歇聚合甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.58g,33.8mmol)、甲基丙烯酸2-羟乙酯(2.51g,19.3mmol)和甲基丙烯酸(2.67g,31.0mmol),得到聚合物溶液,具有>95%的单体转化率(<sup>1</sup>H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量, $M_n=20.9\text{kDa}$ , $M_w=29.5\text{kDa}$ , $PDI=1.41$ 。

[0214] 使用溶于H<sub>2</sub>O(58.3g)中的NH<sub>4</sub>OH(2.87g,47.0mmol)中和聚合物,之后在真空下除去有机溶剂,得到浑浊的黄色水性分散体(21.9%固形物,pH 7-8)。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂

板。

[0215] 实例13

[0216] 采用与实例10所述方法类似的方法,使用VAZO-67(0.395g,2.05mmol)引发剂和1-硫代甘油(0.840g,7.76mmol)链转移剂,半间歇聚合甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.58g,33.8mmol)、甲基丙烯酸2-羟丙酯(2.78g,19.3mmol)和甲基丙烯酸(2.67g,31.0mmol),得到聚合物溶液,具有>95%的单体转化率(<sup>1</sup>H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量, $M_n=2.4\text{kDa}$ , $M_w=11.5\text{kDa}$ , $PDI=4.74$ 。

[0217] 使用溶于H<sub>2</sub>O(58.3g)中的NH<sub>4</sub>OH(2.87g,47.0mmol)中和聚合物,之后在真空下除去有机溶剂,得到浑浊的黄色水性分散体(24.1重量%固形物,pH 7-8)。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

[0218] 比较例13A

[0219] 采用与实例10所述方法类似的方法,使用VAZO-67(0.395g,2.05mmol)引发剂,半间歇聚合甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.58g,33.8mmol)、甲基丙烯酸2-羟丙酯(2.78g,19.3mmol)和甲基丙烯酸(2.67g,31.0mmol),得到聚合物溶液,具有>95%的单体转化率(<sup>1</sup>H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量, $M_n=18.9\text{kDa}$ , $M_w=26.2\text{kDa}$ , $PDI=1.38$ 。

[0220] 使用溶于H<sub>2</sub>O(58.3g)中的NH<sub>4</sub>OH(2.87g,47.0mmol)中和聚合物,之后在真空下除去有机溶剂,得到浑浊的黄色水性分散体(24.0重量%固形物,pH 7-8)。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

[0221] 实例14

[0222] 采用与实例10所述方法类似的方法,使用VAZO-67(0.395g,2.05mmol)引发剂和1-硫代甘油(0.840g,7.76mmol)链转移剂,半间歇聚合甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.58g,33.8mmol)、(甲基)丙烯酸乙基三乙二醇酯(ETGMA)(4.75g,19.3mmol)和甲基丙烯酸(2.67g,31.0mmol),得到聚合物溶液,具有>95%的单体转化率(<sup>1</sup>H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量, $M_n=14.9\text{kDa}$ , $M_w=18.0\text{kDa}$ , $PDI=1.21$ 。

[0223] 使用溶于H<sub>2</sub>O(58.3g)中的NH<sub>4</sub>OH(2.87g,47.0mmol)中和聚合物,之后在真空下除去有机溶剂,得到浑浊的黄色水性分散体(24.0重量%固形物,pH 7-8)。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用漆样品和内用漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

[0224] 比较例14A

[0225] 采用与实例10所述方法类似的方法,使用VAZO-67(0.395g,2.05mmol)引发剂,半间歇聚合甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.58g,33.8mmol)、(甲基)丙烯酸乙基三乙二醇酯(ETGMA)(4.75g,19.3mmol)和甲基丙烯酸(2.67g,31.0mmol),得到聚合物溶液,具有>95%的单体转化率(<sup>1</sup>H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量, $M_n=22.9\text{kDa}$ , $M_w=28.4\text{kDa}$ , $PDI=1.24$ 。

[0226] 使用溶于H<sub>2</sub>O(58.3g)中的NH<sub>4</sub>OH(2.87g,47.0mmol)中和聚合物,之后在真空下除去有机溶剂,得到浑浊的黄色水性分散体(25.1重量%固形物,pH 7-8)。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中,并根据上述测试方法评价刮

涂板。

[0227] 实例15

[0228] 采用与实例1所述方法类似的方法,在MIBK(3.75g)、IPA(11.25g)、1-硫代甘油(0.40g,3.70mmol)和VAZO-67(0.20g,1.04mmol)溶液中聚合甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(6.80g,15.73mmol)、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯(1.85g,11.82mmol)和甲基丙烯酸(1.02g,11.85mmol),得到黄色溶液。通过<sup>1</sup>H NMR测得单体转化率>96%。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量, $M_n=11.6/M_w=13.9$ ,PDI=1.2。

[0229] 将该聚合物溶液的3.0g等分试样通过与28重量%的氨水溶液一起加热直至混合物pH达到7-8,从而分散在水(4.8g)中。在真空下除去有机溶剂,得到11重量%的分散在水中的浑浊聚合物分散体。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

[0230] 实例16

[0231] 采用与实例10所述方法类似的方法,使用VAZO-67(0.395g,2.05mmol)引发剂和1-硫代甘油(0.840g,7.76mmol)链转移剂,间歇聚合丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.13g,33.8mmol)、丙烯酸2-(二乙基氨基)乙酯(3.30g,19.3mmol)和丙烯酸(2.23g,31.0mmol),得到聚合物溶液,具有>95%的单体转化率(<sup>1</sup>H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量, $M_n=7.7\text{kDa}$ , $M_w=10.5\text{kDa}$ ,PDI=1.4。

[0232] 使用溶于H<sub>2</sub>O(58.3g)中的NH<sub>4</sub>OH(28%NH<sub>3</sub>)(2.85g,47.0mmol)中和聚合物,之后在真空下除去有机溶剂,得到浑浊的黄色水性分散体(20.8重量%固形物,pH7-8)。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

[0233] 比较例16A

[0234] 采用与实例10所述方法类似的方法,使用VAZO-67(0.395g,2.05mmol)引发剂,半间歇聚合丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟辛酯(14.13g,33.8mmol)、丙烯酸2-(二乙基氨基)乙酯(3.30g,19.3mmol)和丙烯酸(2.23g,31.0mmol),得到聚合物溶液,具有>95%的单体转化率(<sup>1</sup>H NMR)。通过GPC分析聚合物样品的平均分子量, $M_n=8.6\text{kDa}$ , $M_w=11.7\text{kDa}$ ,PDI=1.4。

[0235] 使用溶于H<sub>2</sub>O(58.3g)中的NH<sub>4</sub>OH(28%NH<sub>3</sub>)(2.85g,47.0mmol)中和聚合物,之后在真空下除去有机溶剂,得到浑浊的黄色水性分散体(22.1重量%固形物,pH 7-8)。将计算量的该聚合物分散体(350ppm F)加入外用测试漆样品和内用测试漆样品中,并根据上述测试方法评价刮涂板。

[0236] 拒油性

[0237] 如测试方法1所述,评价了包含实例1至16中所述氟化聚合物组合物的内用平光漆样品和外用平光漆样品与包含不使用链转移剂或者使用疏水性链转移剂制成的比较聚合物组合物的油漆样品的拒油性。与不含添加剂的对照油漆相比,包含氟化聚合物添加剂的油漆样品显示出更好的拒油性(表1)。同样,与相应的比较例(1A、9A、10A、10B、12A、13A、14A和16A)相比,实例1至16中所述的添加剂显示出更好的拒油性。

[0238] 表1.油接触角测量

[0239]

样品	外用平光漆中的油接触角*	内用平光漆中的油接触角*
对照油漆	0	0
实例 1	51	70
实例 2	48	71
实例 3	54	73
实例 4	60	44
实例 5	62	44
实例 6	57	48
实例 7	52	63

[0240]

实例 8	62	71
实例 9	51	65
实例 10	32	48
实例 11	57	52
实例 12	46	67
实例 13	45	36
实例 14	45	71
实例 15	54	不详
实例 16	65	64
比较例 1A	10	22
比较例 9A	41	58
比较例 10A	40	39
比较例 10B	33	48
比较例 12A	30	43
比较例 13A	0	41
比较例 14A	28	44
比较例 16A	63	50

[0241] \*3次测量的平均值,数值越高表示性能越好

[0242] 耐积尘性

[0243] 如测试方法2所述,评价了包含实例1至16中所述氟化聚合物组合物的外用平光漆样品与包含不使用链转移剂或者使用疏水性链转移剂制成的比较聚合物组合物的油漆样品的耐积尘性(DPR)。与其中不存在添加剂的对照油漆相比,包含氟化聚合物添加剂的油漆

样品显示出非常好的耐积尘性(数值越低表示性能越好)(表2)。同样,与相应的比较例(1A、9A、10A、10B、12A、13A、14A和16A)相比,实例1至16中所述的添加剂显示出更好的DPR性能。

[0244] 表2.耐积尘性(DPR)

[0245]	样品	外用平光漆的 $\Delta L^*$
	对照油漆	5.2
	实例 1	3.5
	实例 2	3.9
	实例 3	3.1
	实例 4	1.2
	实例 5	1.4
	实例 6	0.96
	实例 7	1.9
	实例 8	2.1
	实例 9	4.4
	实例 10	4.3
	实例 11	2.9
[0246]	实例 12	2.3
	实例 13	3.1
	实例 14	2.6
	实例 15	3.3
	实例 16	2.4
	比较例 1A	5.3
	比较例 9A	6
	比较例 10A	7.6
	比较例 10B	7.7
	比较例 12A	4.4
	比较例 13A	5.5
	比较例 14A	4.4
	比较例 16A	3.6

[0247] \*数值越低表示性能越好

[0248] Leneta油污可清洁性

[0249] 如测试方法3所述,评价了包含实例1至14中所述氟化聚合物组合物的内用平光漆样品与包含不使用链转移剂或者使用疏水性链转移剂制成的比较聚合物组合物的油漆样



品的Leneta油污可清洁性。如可清洁性等级的差值所示(表3),含有氟化聚合物添加剂的油漆样品明显优于其中不存在添加剂的对照油漆。与相应的比较例(1A、9至14A和10B)相比,实例1至14中所述的添加剂显示出更好的可清洁性 $\Delta$ 。

[0250] 表3.Leneta油污可清洁性以及对照的对比

[0251]

样品	可清洁性	$\Delta C^*$
实例1	5.5	4.2
实例2	4.9	3.6
实例3	5.9	4.6
实例4	8.3	3.9
实例5	7.6	3.2
实例6	8.0	3.6
实例7	8.0	4.6
实例8	5.8	3.4
实例9	6.7	3.6
实例10	6.0	3.6
实例11	5.6	2.0
实例12	8.2	3.6
实例13	5.9	3.6
实例14	4.6	3.6
比较例1A	3.2	3.6
比较例9A	6.6	3.4
比较例10A	7.1	0.3
比较例10B	4.1	3.6
比较例12A	6.8	0.5
比较例13A	3.4	1.7
比较例14A	5.1	-1.7

[0252] \*数值越高表示可清洁性差值越大。