



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103649288 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 19

(21) 申请号 201280016844. 4

(22) 申请日 2012. 03. 02

(30) 优先权数据

61/476498 2011. 04. 18 US

13/372032 2012. 02. 13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 09. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/027504 2012. 03. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/145078 EN 2012. 10. 26

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 彭晟 A. M. 亚科 孟宪君

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

C11D 1/00(2006. 01)

C11D 3/00(2006. 01)

C09D 1/00(2006. 01)

权利要求书2页 说明书13页

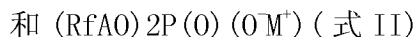
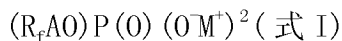
(54) 发明名称

作为表面活性剂的氟化磷酸盐

(57) 摘要

本发明提供了用于降低涂料组合物的表面张力的改进方法和用所述涂料组合物处理的基底,其中使表面活性剂与所述涂料组合物接触,其中所述改进包括使所述涂料组合物与包含 $(R_fAO)P(O)(OM^+)^2$ (式 I) 和 $(R_fAO)2P(O)(OM^+)$ (式 II) 的表面活性剂接触,其中 R_f 为任选地被一个、两个或三个醚氧原子插入的 C_1-C_6 直链或支化的全氟烷基;A 为 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n$ 、 $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p$ 、 $O(CF_2)_q(CH_2)_r$ 、或 $OCHFCH_2OEt$;m 为 0 至 4;n、o、p 和 r 各自独立地为 2 至 20;q 为 2;E 为任选地被氧、硫、或氮原子插入的 C_2-C_{20} 直链或支化的烷基;环状烷基、或 C_6-C_{10} 芳基;M 为第 I 族金属或铵阳离子 $(NH_xR_y^+)$,其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基;x 为 1 至 4;y 为 0 至 3;并且 $x+y$ 为 4;并且其中式 (I) 以大于或等于 50 摩尔 % 存在。

1. 用于降低涂料组合物的表面张力的改进方法,其中使表面活性剂与所述涂料组合物接触,其中所述改进包括使所述涂料组合物与包含式 I 和式 II 的表面活性剂接触



其中

R_f 为任选地被一个、两个或三个醚氧原子插入的 C_1-C_6 直链或支化的全氟烷基;

A 为 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n$ 、 $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p$ 、 $O(CF_2)_q(CH_2)_r$ 、或 $OCHF CF_2OE$;

m 为 0 至 4;

n、o、p 和 r 各自独立地为 2 至 20;

q 为 2;

E 为任选地被氧、硫、或氮原子插入的 C_2-C_{20} 直链或支化的烷基;环状烷基、或 C_6-C_{10} 芳基;

M 为第 I 族金属或铵阳离子 $(NH_xR_y^+)^+$,其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基;x 为 1 至 4;y 为 0 至 3;并且 $x+y$ 为 4; 并且

其中式 (I) 以大于或等于 50 摩尔 % 存在。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中式 I 和式 II 以至少 2:1 的式 I 与式 II 的摩尔比存在。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中式 I 和式 II 以至少 3:1 的式 I 与式 II 的摩尔比存在。

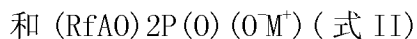
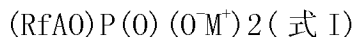
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 R_f 为 C_4-C_6 直链或支化的全氟烷基。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述涂料组合物选自醇酸树脂涂料、I 型聚氨酯涂料、不饱和聚酯涂料、或水分散的涂料。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述涂料组合物为地板涂饰剂、抛光剂、地板抛光剂、或漆。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在与所述表面活性剂接触之前,将所述涂料组合物施用到基底。

8. 增大施用到表面的涂料组合物的接触角的方法,包括使所述表面与包括式 I 和式 II 的涂料组合物接触



其中

R_f 为任选地被一个、两个或三个醚氧原子插入的 C_1-C_6 直链或支化的全氟烷基;

A 为 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n$ 、 $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p$ 、 $O(CF_2)_q(CH_2)_r$ 、或 $OCHF CF_2OE$;

m 为 0 至 4;

n、o、p 和 r 各自独立地为 2 至 20;

q 为 2;

E 为任选地被氧、硫、或氮原子插入的 C_2-C_{20} 直链或支化的烷基;环状烷基、或 C_6-C_{10} 芳基;

M 为第 I 族金属或铵阳离子 $(NH_xR_y^+)^+$,其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基;x 为 1 至 4;y 为 0 至 3; 并

且 $x+y$ 为 4; 并且

其中式 (I) 以大于或等于 50 摩尔 % 存在。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中式 I 和式 II 以至少 2:1 的式 I 与式 II 的摩尔比存在。

10. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中 R_f 为 C_4-C_6 直链或支化的全氟烷基。

11. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中所述涂料组合物选自醇酸树脂涂料、I 型聚氨酯涂料、不饱和聚酯涂料、或水分散的涂料。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中所述涂料组合物为地板涂饰剂、抛光剂、地板抛光剂、或漆。

13. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中所述接触增大所述涂料组合物中的润湿性和流平性。

14. 提供基底以表面效果的方法, 包括使所述基底表面的全部或一部分与包含表面活性剂的涂料组合物接触, 所述表面活性剂包含式 I 和式 II



和



其中

R_f 为任选地被一个、两个或三个醚氧原子插入的 C_1-C_6 直链或支化的全氟烷基;

A 为 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n$ 、 $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p$ 、 $O(CF_2)_q(CH_2)_r$ 、或 $OCHFCH_2OE$;

m 为 0 至 4;

n、o、p 和 r 各自独立地为 2 至 20;

q 为 2;

E 为任选地被氧、硫、或氮原子插入的 C_2-C_{20} 直链或支化的烷基; 环状烷基、或 C_6-C_{10} 芳基;

M 为第 I 族金属或铵阳离子 $(NH_xR_y^+)^+$, 其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基; x 为 1 至 4; y 为 0 至 3; 并且 $x+y$ 为 4; 并且

其中式 I 以大于或等于 50 摩尔 % 存在。

15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中式 I 和式 II 以至少 2:1 的式 I 与式 II 的摩尔比存在。

16. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中 R_f 为 C_4-C_6 直链或支化的全氟烷基。

17. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中所述涂料组合物选自醇酸树脂涂料、I 型聚氨酯涂料、不饱和聚酯涂料、或水分散的涂料。

18. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中所述表面效果为抗粘连性、拒油性、或耐积垢性。

19. 根据权利要求 1 的方法处理的涂料组合物。

20. 根据权利要求 14 的方法处理的基底。

作为表面活性剂的氟化磷酸盐

技术领域

[0001] 本发明领域涉及含氟化合物表面活性剂在涂料组合物中提供涂覆有此类组合物的基底以表面效果的用途。

背景技术

[0002] 常见的氟代烷基磷酸盐表面活性剂和表面处理剂包含多个含氟化合物链,在给定浓度下包含更高百分比的氟,并且由于它们被认为提供更好的性能而通常被使用。然而,氟化原料非常昂贵且供应短缺。期望减少这些表面活性剂中氟化原料的量,同时保持相同或更好的性能。减少所需氟化起始组分的量不降低成本,而且缩短循环时间,因为表面活性剂的制备需要更少的步骤并且需要更少的能量。降低氟含量将会降低成本,但必须保持产品性能。

[0003] Brace 和 Mackenzie 在美国专利 3,083,224 中描述了具有式 $[C_mF_{2m+1}C_nH_{2n}O]_yPO(OM)_{3-y}$ 的混合氟代烷基磷酸盐,其中 m 为 4 至 12, n 为 1 至 16, 并且 y 平均为 1.0 至 2.5。Brace 和 Mackenze 描述了它们作为拒油剂的用途,尤其是当 y 为 2 时。

[0004] Montagna 等人在 EP0687533 中描述了在不同的陶瓷上用作拒油剂和拒水剂的聚全氟烯化氧一磷酸酯。

[0005] 期望改进表面活性剂性能,具体地降低涂料组合物中的表面张力,同时使用更少的氟化原料。还期望提供涂覆表面以改进的表面效果。本发明提供了提高表面活性剂性能并且提供涂覆表面以改进的表面效果,同时使用更少的氟化原料的方法。

发明内容

[0006] 本发明包括用于降低涂料组合物的表面张力的改进方法,其中使表面活性剂与所述涂料组合物接触,其中所述改进包括使所述涂料组合物与包含式 I 和式 II 的表面活性剂接触

[0007] $(R_fAO)P(O)(O^-M^+)_2$ (式 I)

[0008] 和

[0009] $(R_fAO)_2P(O)(O^-M^+)$ (式 II)

[0010] 其中

[0011] R_f 为任选地被一个、两个或三个醚氧原子插入的 C_1-C_6 直链或支化的全氟烷基;

[0012] A 为 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n$ 、 $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p$ 、 $O(CF_2)_q(CH_2)_r$ 、或 $OCHF CF_2OE$;

[0013] m 为 0 至 4;

[0014] n、o、p 和 r 各自独立地为 2 至 20;

[0015] q 为 2;

[0016] E 为任选地被氧、硫、或氮原子插入的 C_2-C_{20} 直链或支化的烷基;环状烷基、或 C_6-C_{10} 芳基;

[0017] M 为第 I 族金属或铵阳离子 $(NH_xR_y^2)^+$, 其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基;x 为 1 至 4;y 为 0 至

3; 并且 $x+y$ 为 4; 并且

[0018] 其中式 I 以大于或等于 50 摩尔 % 存在。

[0019] 本发明还包括增大施用到表面的涂料组合物的油接触角的方法, 所述方法包括使所述表面与包含如上文所定义的式 I 和式 II 的涂料组合物接触, 其中式 I 以大于或等于 50 摩尔 % 存在。

[0020] 本发明还包括提供涂覆基底以表面效果的方法, 所述方法包括使所述基底表面的全部或一部分与包含如上文所定义的式 I 和式 II 的涂料组合物接触, 其中式 I 以大于或等于 50 摩尔 % 存在。

[0021] 本发明还包括得自上述任何方法的涂料组合物和基底。

具体实施方式

[0022] 本文中商标以大写体标示。

[0023] 本发明包括用于降低涂料组合物的表面张力的改进方法, 其中使表面活性剂与所述涂料组合物接触, 其中所述改进包括使所述涂料组合物与包含式 I 和式 II 的表面活性剂接触

[0024] $(R_fAO)P(O)(O^-M^+)_2$ (式 I)

[0025] 和

[0026] $(R_fAO)_2P(O)(O^-M^+)$ (式 II)

[0027] 其中

[0028] R_f 为任选地被一个、两个或三个醚氧原子插入的 C_1-C_6 直链或支化的全氟烷基;

[0029] A 为 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n$ 、 $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p$ 、 $O(CF_2)_q(CH_2)_r$ 、或 $OCHFCH_2OEt$;

[0030] m 为 0 至 4;

[0031] n、o、p 和 r 各自独立地为 2 至 20;

[0032] q 为 2;

[0033] E 为任选地被氧、硫、或氮原子插入的 C_2-C_{20} 直链或支化的烷基; 环状烷基、或 C_6-C_{10} 芳基;

[0034] M 为第 I 族金属或铵阳离子 $(NH_xR^2)_y^+$, 其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基; x 为 1 至 4; y 为 0 至 3; 并且 $x+y$ 为 4; 并且

[0035] 其中式 (I) 以大于或等于 50 摩尔 % 存在。

[0036] 用于本发明中的式 I 和式 II 的化合物可根据 Longoria 等人在美国专利 6, 271, 289 中以及 Brace 和 Mackenzie 在美国专利 3, 083, 224 中所述的方法制得。通常, 五氧化二磷 (P_2O_5) 或三氯氧磷 ($POCl_3$) 与氟化烷基醇或氟化烷基硫醇反应以获得一(氟代烷基)磷酸和双(氟代烷基)磷酸的混合物。然后使用常见的碱如氢氧化铵或氢氧化钠、或链烷醇胺如二乙醇胺 (DEA) 将产物中和, 以提供相应磷酸盐的混合物。经由真空蒸馏去除过量未反应的醇。控制氟化醇或氟化烷基硫醇与 P_2O_5 的比率, 以提供可用作本发明中的表面活性剂的组合物, 其中相对于式 II 的化合物(双(氟代烷基)磷酸酯)的量, 式 I 的化合物(磷酸一(氟代烷基)磷酸酯)的量等于或大于 50 摩尔 %。优选地, 式 I 和式 II 以至少 2:1 的式 I 与式 II 的摩尔比存在。更优选地, 式 I 和式 II 以至少 3:1 的式 I 与式 II 的摩尔比存在。

[0037] 在用于本发明的表面活性剂制备中用作反应物的氟代烷基醇或氟代烷基硫醇包括下文对与各种实施例所述的化合物。优选的是包含式 I 和式 II 的化合物的表面活性剂, 其中 R_f 为 C_3 - C_6 直链或支化的全氟烷基, 并且 m 为 1 至 4。更优选的是包含式 I 和式 II 的化合物的那些表面活性剂, 其中 R_f 为 C_2 - C_4 直链或支化的全氟烷基, 并且 m 为 1 至 3。

[0038] 在本发明的一个实施例中, 所述表面活性剂包含式 I 和式 II 的化合物, 其中 A 为 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$, 本文表示为式 Ia 和式 IIa,

[0039] $(R_fCH_2CF_2)_m(CH_2)_nO)P(O)(OM^+)_2$ (式 Ia)

[0040] 和

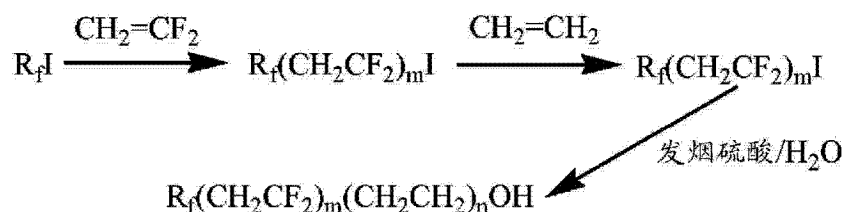
[0041] $(R_fCH_2CF_2)_m(CH_2)_nO)_2P(O)(OM^+)$ (式 IIa)

[0042] 其中

[0043] R_f 、 R^1 、 m 、 n 和 M 为如上文所定义。优选的式 Ia 和式 IIa 的化合物包括其中 R_f 为 C_4 或 C_6 全氟烷基并且 n 为 2 的那些。

[0044] 用于在包含式 Ia 和式 IIa 的化合物的各种实施例中所用的表面活性剂的制备中的氟化醇可通过根据以下方案的合成获得:

[0045]



[0046] 偏二氟乙烯 (VDF) 与直链或支化的全氟烷基碘化物的调聚反应是熟知的, 并且制备结构 $R_f(CH_2CF_2)_mI$ 的化合物, 其中 m 为 1 至 3 或更大, 并且 R_f 为 C_1 - C_6 直链或支化的全氟烷基。例如, 参见 Balague 等人的“Synthesis of fluorinated telomers, Part1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides”, J. FluorChem. (1995), 70(2), 215-23。具体的调聚碘化物通过分馏来分离。调聚碘化物可通过美国专利 3, 979, 469 (Ciba-Geigy, 1976) 中所述的程序, 用乙烯处理, 以提供调聚乙烯碘化物, 其中 n 为 1 至 3 或更大。调聚乙烯碘化物可根据 W095/11877 (Elf Atochem S. A.) 中所公开的程序, 用发烟硫酸处理并且水解, 以提供相应的调聚醇。在高压下用过量的乙烯, 可获得调聚物乙烯碘化物的高级同系物 ($n=2, 3$)。可根据 J. Fluorine Chemistry, 104, 2173-183 (2000) 中所述的程序, 用多种试剂处理调聚乙烯碘化物, 以提供相应的硫醇。一个例子是调聚乙烯碘化物与硫代乙酸钠的反应, 然后水解。

[0047] 在本发明的另一个实施例中, 所用表面活性剂包含式 I 和式 II 的化合物, 其中 A 为 $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p$, 本文表示为式 Ib 和式 IIb,

[0048] $(R_f(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_pO)P(O)(OM^+)_2$ (式 Ib)

[0049] 和

[0050] $(R_f(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_pO)_2P(O)(OM^+)$ (式 IIb)

[0051] 其中

[0052] R_f 、 o 、 p 和 M 为如上文式 I 中所定义。优选的式 Ib 和式 IIb 的化合物包括其中 o 和 p 各自为 2, 并且 R_f 为 C_4 或 C_6 直链或支化的全氟烷基的那些。用于制备式 Ib 和 IIb 的

化合物的氟代烷基醇购自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)。

[0053] 在本发明的另一个实施例中,所用表面活性剂包含式 I 和式 II 的化合物,其中 A 为 $O(CF_2)_q(CH_2)_r$, 本文表示为式 Ic 和 IIc,

[0054] $(R_fO(CF_2)_q(CH_2)_rO)P(O)(OM^+)_2$ (式 Ic)

[0055] 和

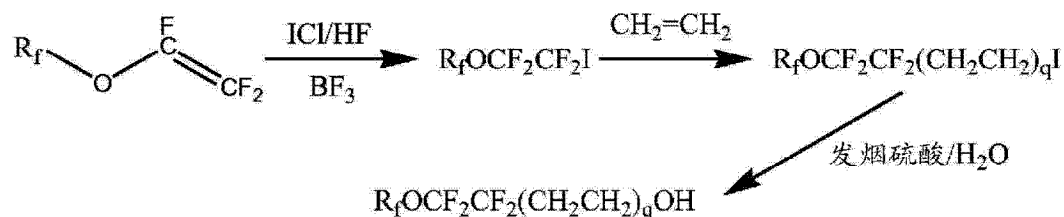
[0056] $(R_fO(CF_2)_q(CH_2)_rO)_2P(O)(OM^+)$ (式 IIc)

[0057] 其中

[0058] R_f 、 q 、 r 和 M 为如上文式 I 中所定义。优选的式 Ic 和式 IIc 的化合物包括其中 q 和 r 各自为 2, 并且 R_f 为 C_3 直链或支化的全氟烷基的那些。

[0059] 用作原料以制备式 Ic 和 IIc 的化合物的氟代醇可通过以下一系列反应获得:

[0060]



[0061] 可由美国专利 5, 481, 028 中实例 8 中所述的程序制得式 $R_fOCF=CF_2$ 的起始全氟烷基醚碘化物, 所述文献公开了由全氟正丙基乙烯基醚来制备式 $R_fOCF_2CF_2I$ 的化合物。

[0062] 然后在高温和压力下使全氟烷基醚碘化物与过量乙烯反应。在加热实施乙烯加成反应时, 优选使用适宜的催化剂。优选地所述催化剂为过氧化物催化剂, 诸如过氧化苯甲酰、过氧化异丁酰、过氧化丙酰、或过氧化乙酰。更优选地所述过氧化物催化剂为过氧化苯甲酰。反应温度不受限制, 但是优选在 110°C 至 130°C 范围内的温度。反应时间可随催化剂和反应条件而变化, 但 24 小时通常是足够的。通过将未反应的原料从最终产物中分离出来的任何方法将产物纯化, 但优选蒸馏。使用每摩尔全氟烷基醚碘化物约 2.7 摩尔乙烯, 110°C 的温度和自生压力, 24 小时的反应时间, 并且通过蒸馏纯化所述产物, 可获得令人满意的达到理论收率的最多 80% 的收率。

[0063] 然后根据 W095/11877 (Elf Atochem S. A.) 中所公开的方法, 用发烟硫酸处理全氟烷基醚乙烯碘化物并且水解, 以提供相应的醇。作为另外一种选择, 所述全氟烷基醚乙基碘化物可以用 N-甲基甲酰胺处理, 然后用乙醇/酸水解。优选约 130°C 至 160°C 的温度。在高压下用过量乙烯可获得调聚物乙烯碘化物的高级同系物 ($q=2, 3$)。

[0064] 根据 J. Fluorine Chemistry, 104, 2173-183 (2000) 中所述的程序, 用多种试剂处理调聚物乙烯碘化物以提供相应的硫醇。一个例子是调聚物乙烯碘化物与硫代乙酸钠的反应, 然后水解。还可通过常规的方法处理调聚物乙烯碘化物以提供相应的硫代乙醇或硫乙胺。

[0065] 在本发明的另一个实施例中, 所述表面活性剂包含式 I 和式 II 的化合物, 其中 A 为 $-OCHF CF_2 OE-$, 本文表示为式 Id 和 IIId,

[0066] $(R_f-OCHF CF_2 OE-O)P(O)(OM^+)_2$ (式 Id)

[0067] 和

[0068] $(R_f-OCHF CF_2 OE-O)_2P(O)(OM^+)$ (式 IIId)

[0069] 其中

[0070] R_f 、E 和 M 为如上文式 I 中所定义。优选的式 Id 和式 IIId 的化合物包括其中 R_f 为 C_3 直链或支化的全氟烷基的那些。

[0071] 通过在碱金属化合物的存在下使二氧杂环己烷、包含至少 1 个不饱和键的氟代烷基和二醇反应，制得用作原料以制备式 Id 和式 IIId 的化合物的氟代醇。例如，通常在密闭的不锈钢反应容器中，在碱金属如 KOH 的存在下，使 1,4- 二氧戊环和式 $R_fOCF=CF_2$ 的化合物与二醇如 $HO(CH_2)_2OH$ 在约 70℃ 下反应约 8 小时。其它详情提供于美国专利申请 2005/0107645 中，将所述文献以引用方式并入。

[0072] 本发明包括用于降低涂料组合物的表面张力的改进方法，其中使表面活性剂与所述涂料组合物接触，其中所述改进包括使所述涂料组合物与包含如上所定义的式 I 和式 II 的表面活性剂接触，并且其中式 I 以大于或等于 50 摩尔 % 存在。美国专利 3,083,224 和 4,145,382 公开了包含更高比率的磷酸双（氟代烷基）酯与磷酸一（氟代烷基）酯的表面活性剂是可取的，并且表现更好，从而获得更低的表面张力。虽然这对于含水体系而言一般是真实的，但是令人惊奇的是，它对于下文定义的涂料组合物而言，证实是不真实的。当存在更多的式 I 时，本发明的改进方法致使与包含式 I 和式 II 的表面活性剂接触的涂料组合物的表面张力降低。这归因于式 I 和式 II 的表面活性剂的表面改变性能，其中当与包含式 II（磷酸双（氟代烷基）酯）多于式 I（磷酸一（氟代烷基）酯）的表面活性剂进行比较时，存在的式 I 与式 II 的化合物的比率大于或等于 50 摩尔 %。

[0073] 加入包含更多式 I 的此类表面活性剂的涂料组合物的表面张力降低，获得增大的润湿性和流平性。如本文所用，“流平性”是指当施用到基底时，涂层的覆盖均匀性。不期望具有品质不均，表面缺陷，或涂层沿边缘或其它处的基底表面发生缩退。均匀的涂层将提供基底表面上的优异干燥涂层。“润湿性”是涂料组合物在表面上的铺展性。期望均匀铺展，以提供优异的干燥均匀表面。

[0074] 在本发明的方法中，通常通过简单地将表面活性剂与涂料组合物共混，或将表面活性剂加入涂料组合物中，来实现如上文所定义的使表面活性剂与涂料组合物接触。表面活性剂与涂料组合物的接触可在将涂料组合物施用到基底之前发生，或可在将涂料组合物施用到基底之后发生。在本发明中，约 0.1 重量 % 的低浓度表面活性剂足以将涂料组合物的表面张力降低至小于约 18dyne/cm²。涂料组合物中低至 0.01 重量 % 的表面活性剂浓度有效地达到小于约 25dyne/cm² 的表面张力。

[0075] 本文称为“涂料组合物”或“涂料基料”的适宜涂料组合物包括通常为液体制剂的醇酸树脂涂料组合物、I 类聚氨酯涂料组合物、不饱和聚酯涂料组合物或水分散的涂料组合物，并且施用到基底以用于在基底表面上生成持久的膜。这些是常规的漆、着色剂、抛光剂、地板涂饰剂和类似的涂料组合物。

[0076] 如本文所用，所谓术语“醇酸树脂涂料”是指基于醇酸树脂的常规液体涂料，通常为漆、透明涂料或染色剂。所述醇酸树脂是复杂的支化和交联的聚酯，其包含不饱和和脂族酸残基。常规的醇酸树脂涂料使用固化的或干燥的醇酸树脂作为粘合剂或成膜组分。醇酸树脂涂料包含衍生自干性油的不饱和和脂族酸残基。这些树脂在氧气或空气的存在下自发地聚合以产生固体保护膜。所述聚合被称为“干燥”或“固化”，并且由于油的脂族酸组分中不饱和碳-碳键通过大气氧自动氧化而发生。当作为所配制的醇酸树脂涂料的薄液层应用到

表面上时,所形成的固化膜是较坚固的、非熔融的,并且在许多有机溶剂中基本上是不溶解的,所述有机溶剂用作未氧化的醇酸树脂或干性油的溶剂或稀释剂。此类干性油已被用作油基涂料的原料,并且描述在文献中。

[0077] 如下文所用,所谓术语“聚氨酯涂料”是指基于 I 型聚氨酯树脂的常规液体涂料,通常为漆、透明涂层或染色剂。聚氨酯涂料通常包含聚异氰酸酯,通常为甲苯二异氰酸酯和干性油酸的多元醇酯的反应产物。通过 ASTM D-1 将聚氨酯涂料分成五个类别。I 型聚氨酯涂料包含如先前引用的 Surface Coatings 第 I 卷中所述的预反应的能自动氧化的粘合剂。这些还作为醇酸树脂 (uralkyds)、氨基甲酸酯改性的醇酸、油改性的聚氨酯、氨基甲酸酯油或氨基甲酸酯醇酸树脂被知晓,其是最大类别的聚氨酯涂料,并且包括漆、透明涂层或染色剂。固化的涂层通过粘合剂中不饱和干性油残基的空气氧化和聚合反应而形成。

[0078] 如下文所用,所谓术语“不饱和聚酯涂料”是指基于不饱和聚酯树脂的常规液体涂料,其溶于单体中并且包含所需的引发剂和催化剂,通常作为漆、透明涂层、或凝胶涂层制剂。不饱和聚酯树脂包含作为不饱和预聚物的产物,所述产物获自二元醇(如 1,2-丙二醇或 1,3-丁二醇)与酸酐形式的不饱和酸(如马来酸(或者马来酸和饱和酸如邻苯二甲酸))的缩聚反应。所述不饱和预聚物是在链中包含不饱和性的线型聚合物。其溶解于适宜的单体(例如苯乙烯)中以产生最终树脂。所述膜借助于自由基机理由线型聚合物和单体的共聚而产生。所述自由基通过加热或者更通常通过过氧化物如过氧化苯甲酰的加入而产生,所述过氧化物被分开包装并且在使用前加入。此类涂料组合物经常被称为“凝胶涂层”涂饰剂。为了在室温下固化,通过某些金属离子(通常钴)催化将过氧化物分解成自由基。在应用前,将过氧化物和钴化合物的溶液分开添加至混合物并且搅拌均匀。通过自由基机理固化的不饱和聚酯树脂还适合于使用例如紫外线辐射固化。这种形式的固化(其中不产生热)尤其适合于木材或木板上的膜。还可使用其它辐射源,例如电子束固化。

[0079] 如本文所用,所谓术语“水分散的涂料”是指用作基底的装饰性或保护性涂料,例如分散于水相中的成膜材料的乳液、胶乳或悬浮液,其中水作为主要分散组分。“水分散的涂料”是一个总的类别,其描述了许多制剂,并且包括上述类别的成员以及其它类别的成员。水分散的涂料一般包含其它常见的涂料成分。水分散的涂料由以下示例但不限于以下:有颜料的涂料如胶乳胶漆、机动车头道底漆、工业保养漆、无颜料的涂料(如透明木材密封剂、染色剂和涂饰剂)、工业和机动车高光泽度透明涂料、用于砖石和水泥的涂料、以及水基沥青乳液。水分散的涂料任选地包含表面活性剂、保护性胶体和增稠剂、颜料和填料颜料、防腐剂、杀真菌剂、冻融稳定剂、消泡剂、pH 控制剂、聚结助剂、以及其它成分。对于乳胶漆,成膜材料是丙烯酸酯丙烯酸类、乙烯基-丙烯酸类、乙烯基、或它们的混合物的胶乳聚合物。此类水分散的涂料组合物由 C. R. Martens 描述于“Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings”(Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, 1965) 中。

[0080] 如本文所用,所谓术语“干燥涂层”是指在涂料组合物已干燥、定型或固化后获得的最终装饰性和/或保护性膜。作为非限制性例子,此类最终膜可通过固化、聚结、聚合、互穿、辐射固化、紫外固化或蒸发来获得。最终膜还可在干燥涂层中以干燥的和最终的状态被应用。

[0081] 地板蜡、抛光剂或涂饰剂(下文称为“地板涂饰剂”)一般是水基或溶剂型聚合物乳液。用于本发明方法中的表面活性剂适用于此类地板涂饰剂中。可商购获得的地板涂饰

剂组合物通常为基于水乳液的聚合物组合物,所述组合物包含一种或多种有机溶剂、增塑剂、涂层助剂、消泡剂、表面活性剂、聚合物乳液、金属络合剂和蜡。通常控制聚合物的粒度范围内和固体含量以控制产品粘度、膜硬度和抗变质性。包含极性基团的聚合物用于增强溶解度并且还可用作润湿剂或流平剂以提供良好的光学性能,诸如高光泽度和清晰度的反射图像。

[0082] 用于地板涂饰剂中的优选聚合物包括丙烯酸聚合物、衍生自环醚的聚合物、和衍生自乙烯基取代的芳族化合物的聚合物。丙烯酸聚合物包括各种聚(丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯)、羟基取代的聚(丙烯酸烷基酯)和聚(甲基丙烯酸烷基酯)。用于地板涂饰剂中的可商购获得的丙烯酸共聚物包括例如甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸(MMA/BA/MAA)共聚物;甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸(MMA/BA/AA)共聚物等。可商购获得的苯乙烯-丙烯酸共聚物包括苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸(S/MMA/BA/MMA)共聚物;苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸(S/MMA/BA/AA)共聚物等。衍生自环醚的聚合物通常在环中包含2至5个碳原子,所述环在其上具有任选地取代的烷基。例子包括各种环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、四氢吡喃、二氧杂环己烷、三氧杂环己烷和己内酯。衍生自乙烯基取代的芳族化合物的聚合物包括例如由苯乙烯、吡啶、共轭双烯及其共聚物制得的那些。聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚硅氧烷也用于地板涂饰剂中。

[0083] 用于地板涂饰剂中的蜡或蜡的混合物包括植物、动物、合成和/或矿物质源的蜡。代表性的蜡包括例如巴西棕榈蜡、小烛树蜡、羊毛脂、硬脂精、蜂蜡、氧化聚乙烯蜡、聚乙烯乳液、聚丙烯、乙烯和丙烯酸酯的共聚物、氢化椰子油或大豆油、以及矿物质蜡诸如石蜡或纯地蜡。以所述最终组合物的重量计,所述蜡的范围通常为0重量%至约15重量%,并且优选为约2重量%至约10重量%。

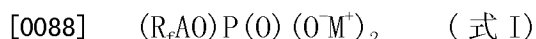
[0084] 当涂料组合物为地板涂饰剂时,如上文所定义的表面活性剂通过在室温或环境温度下充分搅拌,而被有效地引入涂料组合物中。可采用更复杂的混合,如使用机械摇动器或者提供热或其它方法。当涂料组合物为地板涂饰剂时,一般将按本发明涂料组合物干重计约0.001重量%至约5重量%的表面活性剂加入湿组合物中。优选使用约0.005重量%至约2重量%,更优选约0.005重量%至约0.5重量%,并且甚至更优选约0.01重量%至约0.05重量%。

[0085] 地板蜡或抛光剂是水基的、溶剂型的以及聚合物。用于本发明中的表面活性剂适于与这些中的任一种一起使用。水基蜡和聚合物蜡干燥至高光泽度而无需抛光;溶剂型蜡需要充分抛光。建议水基蜡用于沥青地板、聚乙烯地板、乙烯基石棉地板和橡胶砖地板;溶剂型蜡产生硬质有光泽的面漆,并且最好用于木质地板、软木地板和水磨石地板。自抛光蜡如聚合物或树脂将会泛黄或掉色,并且在高负荷区域会磨损;应将它们剥离并且在三或四个涂层后重新施用。

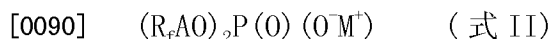
[0086] 包含如上所定义的式I和式II的化合物的表面活性剂通过在室温或环境温度下充分搅拌而有效与涂料组合物接触。可采用更复杂的混合,如使用机械摇动器或者提供热或其它方法。此类方法不是必需的,并且基本上不改进最终组合物。当涂料组合物为乳胶漆时,包含式I和式II的化合物的表面活性剂一般以按干重计约0.001重量%至约5重量%在湿漆中接触。优选地使用约0.01重量%至约1重量%,并且更优选地约0.1重量%至约

0.5 重量 %。

[0087] 本发明还包括增大施用到表面的涂料组合物的接触角的方法,所述方法包括使所述表面与包含式 I 和式 II 的涂料组合物接触



[0089] 和

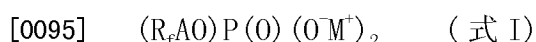


[0091] 其中

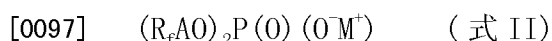
[0092] R_f 、A、m、n、o、p、r、q、E、M、 R^2 、x、y 和涂料组合物为如上文所定义;并且其中式 (I) 以大于或等于 50 摩尔 % 存在。优选地,式 I 和式 II 以至少 2:1 的式 I 与式 II 的摩尔比存在。更优选地,式 I 和式 II 以至少 3:1 的式 I 与式 II 的摩尔比存在。优选地, R_f 为 C_4 - C_6 直链或支化的全氟烷基。涂覆表面接触角的增大归因于包含式 I 和式 II 的化合物的涂料组合物的表面改变性能,其中当与包含磷酸双(氟代烷基)酯多于磷酸一(氟代烷基)酯的表面活性剂进行比较时,存在的式 I 与式 II 的化合物的比率大于或等于 50 摩尔 %。涂料组合物的接触角的增大导致干燥涂层中的增大的抗粘连性、拒油性和耐积垢性。

[0093] 本文使用术语“耐积垢性(resistance to dirt pickup)”或“耐积垢性(dirt pickup resistance)”表示干燥涂层对垢的抗性。它尤其适用于暴露于户外的涂层,因为涂层整年耐污垢、碎屑、霉菌以及正常气候下遭遇的其它条件的染污。耐积垢性水平由油前进接触角的量度来表示。“粘连”是涂层干燥后,两个涂覆面被长时间压在一起或互相接触放置时不可取地粘在一起。当粘连发生时,表面的分离可导致在一个或两个表面上涂层的破裂。从而抗粘连(anti-blocking),还称为抗粘连性(resistance to blocking),在其中两个涂覆表面需要接触许多情况下是有益的,例如在窗框上时。“拒油性”是根据本发明所述方法涂覆有涂料组合物的表面不允许油滴铺展的能力。通过测量油滴与表面接触放置时的前进角,测定拒油性,所述表面涂覆有上文所述用于本发明上述方法中的涂料组合物。

[0094] 本发明还包括提供基底以表面效果的方法,所述方法包括使基底表面的全部或部分与包含表面活性剂的涂料组合物,所述表面活性剂包含式 I 和式 II



[0096] 和



[0098] 其中

[0099] R_f 为任选地被一个、两个或三个醚氧原子插入的 C_1 - C_6 直链或支化的全氟烷基;

[0100] A 为 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n$ 、 $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p$ 、 $O(CF_2)_q(CH_2)_r$ 、或 $OCHF CF_2OE$;

[0101] m 为 0 至 4;

[0102] n、o、p 和 r 各自独立地为 2 至 20;

[0103] q 为 2;

[0104] E 为任选地被氧、硫、或氮原子插入的 C_2 - C_{20} 直链或支化的烷基;环状烷基、或 C_6 - C_{10} 芳基;

[0105] M 为第 I 族金属或铵阳离子 $(NH_xR^2)^+$,其中 R^2 为 C_1 - C_4 烷基;x 为 1 至 4;y 为 0 至 3;并且 x+y 为 4;并且

[0106] 其中式 I 以大于或等于 50 摩尔 % 存在。

[0107] 涂料组合物与基底表面的全部或一部分的接触通过常规的装置来实现。非限制性例子包括通过刷、布料、垫、喷雾器、刮粉刀、或其它已知的装置来施用。

[0108] 相对于涂料组合物中式 II 的化合物（磷酸双（氟代烷基）酯）的量，式 I 的化合物（磷酸一（氟代烷基）酯）的量等于或大于 50 摩尔 %。优选地，式 I 和式 II 以至少 2:1 的式 I 与式 II 的摩尔比存在。更优选地，式 I 和式 II 以至少 3:1 的式 I 与式 II 的摩尔比存在。如前所述，将通常为混合物形式的式 I 和式 II 的化合物加入涂料组合物中。当涂料组合物为胶乳胶漆时，包含式 I 和式 II 的化合物的表面活性剂一般以按干重计约 0.001 重量 % 至约 5 重量 % 存在于湿漆中。优选地使用约 0.01 重量 % 至约 1 重量 %，并且更优选地约 0.1 重量 % 至约 0.5 重量 %。

[0109] 与用包含所含磷酸双（氟代烷基）酯多于磷酸一（氟代烷基）酯的表面活性剂的组合物涂覆的基底相比，提供所述涂覆基底以表面性能得以改进。由本发明的方法提供的改进的表面性能由使用包含式 I 的量大于式 II 的表面活性剂的涂料组合物所引起的。此类改进的性能包括归因于增大的涂料组合物的润湿性和流平性的更光滑更均匀的涂层，以及干燥涂层中的增大的抗粘连性、拒油性和耐积垢性。

[0110] 本发明包括具有改进的润湿性和流平性的涂料组合物，所述组合物包含涂料基料以及式 I 和式 II 的表面活性剂

[0111] $(R_fAO)P(O)(O^-M^+)_2$ (式 I)

[0112] 和

[0113] $(R_fAO)_2P(O)(O^-M^+)$ (式 II)

[0114] 其中

[0115] R_f 、A、m、n、o、p、r、q、E、M、 R^2 、x、y 和涂料组合物为如上文所定义；并且其中式 (I) 以大于或等于 50 摩尔 % 存在。与包含具有更大量的式 II 的表面活性剂的涂料组合物相比，由本发明方法提供的改进的润湿性和流平性由使用包含具有比式 II 的量更大的式 I 的表面活性剂的涂料组合物所引起。

[0116] 本发明还包括根据本发明上述方法中的任一种处理的基底。基底的一个或多个表面已经与涂料组合物接触，所述涂料组合物包含表面活性剂，所述表面活性剂包含式 I 和式 II

[0117] $(R_fAO)P(O)(O^-M^+)_2$ (式 I)

[0118] 和

[0119] $(R_fAO)_2P(O)(O^-M^+)$ (式 II)

[0120] 其中

[0121] R_f 、A、m、n、o、p、r、q、E、M、 R^2 、x、y 和涂料组合物为如上文所定义；并且其中式 (I) 以大于或等于 50 摩尔 % 存在。

[0122] 典型的基底包括其上通常使用涂料组合物的多种基底。这些包括多种构造材料，通常为硬质表面材料。硬质表面基底包括多孔的和无孔的矿物表面，如玻璃、石材、砖石结构、混凝土、未上釉瓷砖、砖块、多孔粘土，以及具有表面多孔性的各种其它基底。此类基底的具体例子包括：未上釉混凝土、砖、瓦、石材（包括花岗石、石灰石和大理石）、灰浆、灰泥、雕像、标石、木材、复合材料（如水磨石）、以及墙和顶棚镶板（包括由石膏板制造的那些）。此外，塑料、金属、陶瓷以及其它硬质表面也包括在本发明中。这些用于建筑物、壁板、路面、

停机坪、车道、地板、壁炉、壁炉炉床、台面、墙、天花板、平台、露台、家具、固定装置、器具、模塑制品、成型制品、装饰性产品、以及用于内部和外部应用中的其它物品的构造中。

[0123] 其它基底包括纤维基底。几乎任何纤维基底适于通过本发明的方法处理。此类基底包括纤维、纱线、织物、织物共混物、纺织品、地毯、垫子、非织造材料、皮革和纸材。术语“纤维”包括多种组合物和形式的纤维和纱线（纺丝前和纺丝后），并且包括有颜色的纤维和有颜色的纱线。所谓“织物”是指由纤维构成的天然或合成织物，或其共混物，所述纤维如棉、人造丝、丝绸、羊毛、聚酯、聚丙烯、聚烯烃、尼龙和芳族聚酰胺（诸如“NOMEX”和“KEVLAR”）。所谓“织物共混物”是指由两种或更多种不同纤维制成的织物。通常这些共混物是至少一种天然纤维与至少一种合成纤维的组合，但是也可两种或更多种天然纤维的共混物和 / 或两种或更多种合成纤维的共混物。

[0124] 本发明的方法用于改进多种涂料组合物和所处理基底的表面效果。具体地，本发明的方法用于涂料组合物如地板涂饰剂和漆中。本发明的方法产生优异的涂料组合物的表面改变性能，如但不限于润湿性、流平性、抗粘连性、拒油性和耐积垢性，同时需要与现有技术组合物一样的较少氟化原料。该改进的性能致使原料成本和生产成本降低，并且减少循环时间。

[0125] 材料和测试方法

[0126] 以下原料用于本文的例子中。

[0127] $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 和 $POCl_3$ 购自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO)。

[0128] RHOPLEX3829 地板抛光剂制剂 N-29-1 购自 Dow Coating Materials (Midland, MI)。

[0129] Sherwin Williams MAB024-1501 半光泽漆可从 Sherwin Williams (Cleveland, Ohio) 商购获得。用于例子中的那些在 Wilmington (DE) 本地购得。

[0130] 测试方法 1: 表面张力测量

[0131] 根据美国材料与试验协会 ASTM#D1331-56，采用 Wilhelmy 平板方法，在 KRUSK112.501 型张力计 (KRUSUSA, Matthews, NC) 上，根据设备的指导测量表面张力。将已知周长的竖直板附接到天平，并且测量由于润湿而产生的力。以去离子水溶液中添加剂固体的重量计，将待测试的每个例子加入涂料组合物中。制备多种不同的浓度。每个稀释液进行十次平行测定，并且采用以下机器设定：

[0132] 方法：平板方法 SFT

[0133] 间隔时间：1.0s

[0134] 润湿长度：40.2mm

[0135] 读数极限：10

[0136] 最小标准偏差：2dyne/cm

[0137] 重力加速度：9.80665m/s²

[0138] 结果以 dyne/cm (mN/m) 为单位，标准偏差小于 1dyne/cm。根据制造的建议来使用张力计。

[0139] 制备待分析的涂料组合物中最高浓度的表面活性剂的原液。溶液浓度以可商购获得的地板抛光剂（RHOPLEX[®] 3829，制剂 N-29-1）中表面活性剂的摩尔百分比计。将溶液搅拌过夜（大约 12 小时）以确保完全混合。通过稀释原有原液，制得用于每个例子的较

低浓度的原液。就消费、机构和工业清洁部分的应用而言,使用地板抛光剂来展示向基底提供的表面效果。较低的表面张力结果表明优异的性能。

[0140] 测试方法 2: 接触角

[0141] 通过固着液滴法测量油接触角,所述方法由 A. W. Adamson 描述于“The Physical Chemistry of Surfaces”第五版 (Wiley & Sons, New York, NY, 1990) 中。有关测量接触角的方法和步骤的附加信息由 R. H. Dettre 等人提供在“Wettability” (J. C. Berg 编辑, Marcel Dekker, New York, NY, 1993) 中。

[0142] 在固着液滴法中,使用 Ramè-Hart 光具座 (得自 Ramè-Hart Inc., 43Bloomfield Ave., Mountain Lakes, NJ) 将基底保持在水平位置。在规定的温度下,使用十六烷,用得自相同制造商的伸缩式套叠测角器来测量接触角。将以添加剂固体涂料溶液的重量计 0.018 重量 % 的每个待测试的例子加入 MAB 涂料中。将一滴测试液体滴在聚酯磨砂测试样板 (Leneta P-121 暗黑型或等同物, Leneta Company, Mahwah, NJ) 上,并且在液滴和表面之间的接触点上精确地确定切线。通过增大液滴尺寸,测定前进角。数据表示为前进接触角。所用液体或油为正十六烷。

[0143] 实例

[0144] 实例 1

[0145] 在配备有热电偶和磁力搅拌器的 100mL 圆底烧瓶中,将 POCl_3 (0.61g, 4mmol) 溶于无水 THF (25mL) 中。然后将包含 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (2.93g, 8mmol) 和三乙基胺 (1g, 10mmol) 的无水 THF (15mL) 溶液缓慢加入反应器中。使反应在 0°C 下保持 1 至 2 小时,并且在室温下搅拌过夜。然后过滤固体,并且高真空蒸发溶剂。将所得油稀释到 NH_4OH 水溶液 (30% NH_3 , 4mmol) 中,并且将 pH 调节至 8 ~ 8.5。实例 1 的产物样品的特征在于,磷酸一(氟代烷基)酯与磷酸双(氟代烷基)酯的比率大于 9 比 1。将实例 1 的产物样品加入 RHOPLEX3829 地板抛光剂中,并且根据用于表面张力的测试方法 1,在不同浓度下进行测试。还将实例 1 的产物样品加入 Sherwin Williams MAB024-1501 半光泽漆中,并且根据用于接触角测量的测试方法 2 进行测试。测试结果列于表 2 和 3 中。

[0146] 实例 2 至 4

[0147] 如实例 1 中所述制备实例 2 至 4,其中 POCl_3 与 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的比率不同,并且产生的产物具有如表 1 中所列的磷酸一(氟代烷基)酯与磷酸双(氟代烷基)酯的比率。将实例 2 至 4 中每一个的产物样品加入 RHOPLEX3829 地板抛光剂中,并且根据用于表面张力的测试方法 1,在不同浓度下进行测试。还将实例 2 至 4 中每一个的产物样品加入 Sherwin Williams MAB024-1501 半光泽漆中,并且根据用于接触角测量的测试方法 2 进行测试。测试结果列于表 2 和 3 中。

[0148] 比较例 A 至 C

[0149] 如实例 1 中所述制备比较例 A 至 C,其中 POCl_3 与 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的比率不同,并且产生的产物具有如表 1 中所列的磷酸一(氟代烷基)酯与磷酸双(氟代烷基)酯的比率。这些实例包含较大量的磷酸双(氟代烷基)酯。将比较例 A 至 C 中每一个的产物样品加入 RHOPLEX3829 地板抛光剂中,并且根据用于表面张力的测试方法 1,在不同浓度下进行测试。还将比较例 A 至 C 中每一个的产物样品加入 Sherwin Williams MAB024-1501 半光泽漆中,并且根据用于接触角测量的测试方法 2 进行测试。测试结果列于表 2 和 3 中。

[0150] 表 1

[0151]

实例	一:双的摩尔比
1	>9:1
2	3:1
3	2:1
4	1:1
比较例 A	1:1.1
比较例 B	1:4

[0152]

比较例 C	1:>9
-------	------

[0153] 表 2:地板抛光剂的表面张力

[0154]

实例	表面张力 (23℃下), dyne/cm ² (mN/m)				
	表面活性剂在地板抛光剂中的浓度, 重量%				
	0.0000%	0.001%	0.0100%	0.1000%	0.5000%
1	32.4	30.4	24.6	17.1	未测试
2	32.3	30.4	24.8	16.9	未测试
3	32.5	30.1	24.6	17.8	16.7
4	32.2	30.6	25	18.3	17.2
A	32.4	31.2	27.8	18.5	17.1
B	32.4	29.8	28.7	22.1	17.3
C	32.4	31.8	29.9	21.9	18

[0155] 就所测浓度而言,与具有更高量磷酸双(氟代烷基)酯的涂料组合物(比较例 A 至 C)相比,包含磷酸一(氟代烷基)酯与磷酸双(氟代烷基)酯的比率为 1:1 至 >9:1 的表面活性剂的涂料组合物(RHOPLEX3829)(实例 1 至 4)的表面张力更低。更低的表面张力是优异的润湿和流平性能的指示。

[0156] 表 3: 包含表面活性剂的漆的油接触角

[0157]

实例	接触角
1	89.4
2	81.5
3	74.2

4	68.0
比较例 A	67.6
比较例 B	64.7
比较例 C	61.7

[0158] 包含磷酸一(氟代烷基)酯与磷酸双(氟代烷基)酯的比率为 1:1 至 > 9:1 的表面活性剂的涂料组合物(Sherwin Williams MAB024-1501 半光泽漆)(实例 1 至 4)的接触角大于具有更高量的磷酸双(氟代烷基)酯的涂料组合物(比较例 A 至 C)。更大的油接触角是更好抗粘连性、拒油性和耐积垢性的指示。