

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101535322 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 26

(21) 申请号 200780042052. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 09. 21

C07F 9/09 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07F 9/6574 (2006. 01)

11/598, 339 2006. 11. 13 US

C04B 41/49 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08K 5/521 (2006. 01)

2009. 05. 12

C09D 133/16 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2007/020528 2007. 09. 21

US 3293306 A, 1966. 12. 20,

(87) PCT申请的公布数据

US 3492374 A, 1970. 01. 27,

W02008/060353 EN 2008. 05. 22

TW 567209 A, 2003. 12. 21,

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

审查员 李哲

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 彭晟 S·J·格蒂 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 段晓玲 李炳爱

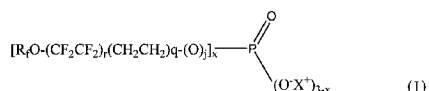
权利要求书 1 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

基于多氟醚的磷酸盐

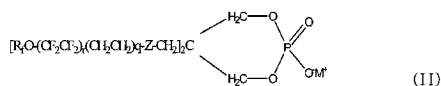
(57) 摘要

包含一种或多种式 (I) 或 (II) 化合物的组



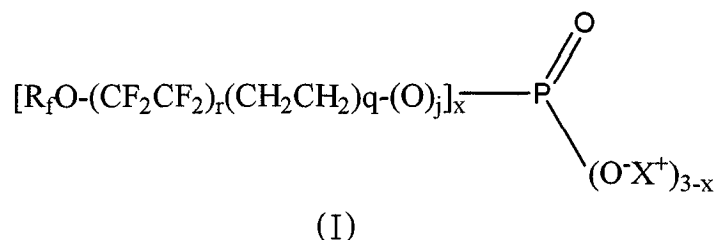
合物:

其中:



R_f 为具有 1 至 7 个碳原子的直链或支链的全氟烷基, 任选被一至三个氧原子插入, r 和 q 各自独立地为 1 至 3 的整数, j 为 0 或 1, 或它们的混合, x 为约 1 至约 2, Z 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{NR}-$, R 为氢或包含 1 至 4 个碳原子的烷基, X 为氢或 M , 并且 M 为铵离子、碱金属离子或链烷醇铵离子, 并且公开了其在向基底提供表面特性方面的用途。

1. 包含一种或多种式 (I) 化合物的组合物：



其中：

R_f 为具有 1 至 4 个碳原子的直链全氟烷基，

r 为 1, q 为 1 至 3 的整数，

j 为 0 或 1, 或它们的混合，

x 为 1 至 2，

X 为氢或 M , 并且

M 为铵离子、碱金属离子或链烷醇铵离子。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中 R_f 为具有 1 至 3 个碳原子的直链全氟烷基; r 、 q 和 j 各为 1; 并且 M 为铵离子或链烷醇铵离子。

3. 权利要求 1 的组合物, 所述组合物包含 15 摩尔%至 80 摩尔%的式 (I) 的单(氟代烷基)磷酸盐, 其中 x 为 1, 和 20 摩尔%至 85 摩尔%的式 (I) 的双(氟代烷基)磷酸盐, 其中 x 为 2。

4. 权利要求 1 的组合物, 所述组合物还包含

A) 提供至少一种表面效果的试剂, 所述表面效果选自: 抗污性、去污性、抗垢性、去垢性、拒水性、拒油性、抗微生物性,

B) 表面活性剂、pH 调节剂、均化剂、润湿剂, 或

C) 它们的混合物。

5. 一种向基底提供拒水性、拒油性和耐污性的方法, 所述方法包括将所述基底与权利要求 1 的组合物接触。

6. 一种向其上沉积有涂层组合物的基底提供抗粘连性、开放时间延长和拒油性的方法, 所述方法包括在沉积到所述基底上之前向所述涂层组合物中添加权利要求 1 的组合物。

7. 权利要求 6 的方法, 其中所述涂层组合物为醇酸涂层、I 型聚氨酯涂层、不饱和的聚酯涂层或水分散的涂层; 其中所述 I 型聚氨酯涂层如 ASTM D-1 所定义, 所述不饱和的聚酯涂层是指基于不饱和聚酯树脂的常规液体涂层, 其溶于单体中并且包含所需的引发剂和催化剂, 和所述水分散的涂层是指准备用作基底的装饰性或保护性涂层, 其由作为主要分散组分的水组成。

8. 权利要求 5 或 6 的方法, 其中 r 、 q 和 j 各为 1; 并且 M 为铵离子或链烷醇铵离子。

9. 根据权利要求 5 或 6 的方法处理过的基底。

10. 其上已施加了权利要求 1 的组合物基底的基底。

基于多氟醚的磷酸盐

发明领域

[0001] 本发明涉及在多氟化链中包含醚键的多氟化合物领域,并且尤其涉及此类氟磷酸盐,以及它们作为表面活性剂和用作涂层组合物的添加剂或作为处理剂以赋予基底各种表明特性的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 多氟化组合物被用于多种表面处理物质的制备中。这些多氟化组合物通常由直接或间接地连接到非氟化官能团上的全氟化碳链制得,所述非氟化官能团能够进一步反应,如羟基、羧酸基团、卤代基团以及其它基团。已知由全氟化合物或聚合物制成的各种组合物被用作表面活性剂或处理剂来向基底提供表面效果。表面效果包括对水分、污垢和污渍的排斥性以及其它效果,它们对于纤维基底和其它基底如硬质表面尤其有用。许多此类表面活性剂和处理剂是氟化的聚合物或共聚物。

[0004] 可用作赋予基底表面效果的处理剂的大多数可商购获得的氟化聚合物主要在全氟烷基链中包含八个或更多个碳以提供所期望的特性。Honda 等人在 *Macromolecules*, 2005, 38, 5699-5705 中提出对于大于 8 个碳的全氟烷基链,全氟烷基、指定的 R_f 基团的取向保持在平行构型中,而对于具有小于 6 个碳的此类链,发生重新定向。这种重新定向降低了表面特性,如接触角。因此,包含较短链的全氟烷基的聚合物在传统上未能被成功地商业用于向处理过的基底提供表面特性。

[0005] EP 1238004(Longoria 等人)公开了氟代烷基磷酸盐和氟代丙烯酸酯聚合物的混合物,所述混合物用于向石头、砖石以及其它硬质表面提供耐污性。美国专利 3,293,306 和 3,492,374 各公开了包含含有最少十个氟化碳的全氟烷氧基全氟烷氧基烷基链的磷酸盐。

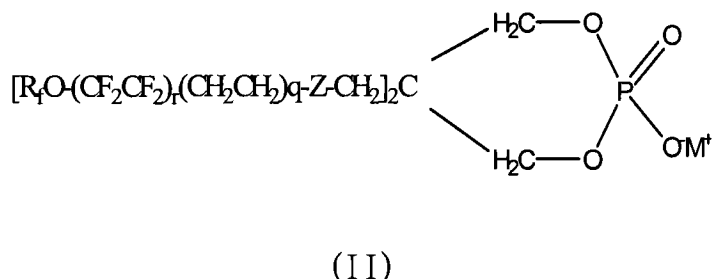
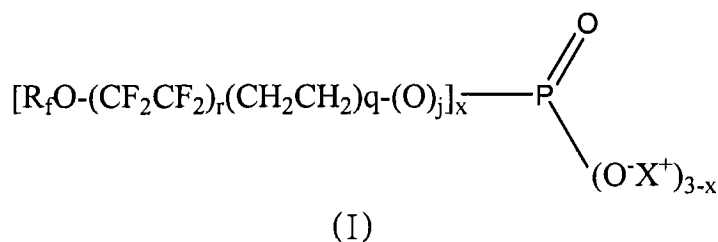
[0006] 希望改善特定的表面效果并且增加氟的效率;即提高处理剂的效率或性能,以便需要较少量的昂贵的氟化组合物即可获得同样水平的性能,或者使用相同水平的氟可获得更好的性能。希望减少全氟烷基的链长,因此减少存在的氟的量,同时仍能获得相同的或优异的表面效果。

[0007] 需要能够显著改善用于基底的氟化处理剂的排斥性和耐污性并同时使用较低水平的氟的组合物。还需要在涂层(如涂料、染色剂或透明涂层)中用作添加剂的聚合物组合物,以提供抗粘连性并且增加开放时间延长。本发明提供了此类组合物。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明包括包含一种或多种式(I)或(II)化合物的组合物:

[0010]



[0011] 其中：

[0012] R_f 为具有一至七个碳原子的直链或支链的全氟烷基，任选被一至三个氧原子插入，

[0013] r 和 q 各自独立地为 1 至 3 的整数，

[0014] j 为 0 或 1，或它们的混合，

[0015] x 为约 1 至约 2，

[0016] Z 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{NR}-$ ，

[0017] R 为氢或包含 1 至 4 个碳原子的烷基，

[0018] X 为氢或 M ，并且

[0019] M 为铵离子、碱金属离子或链烷醇铵离子。

[0020] 本发明还包括向基底提供拒水性、拒油性和耐污性的方法，所述方法包括将基底与上述式 (I) 或 (II) 或它们的混合物接触。

[0021] 本发明还包括向基底提供拒油性、抗粘连性和开放时间延长的方法，所述基底上沉积有涂层组合物，所述方法包括在涂层组合物沉积到所述基底上之前，向所述涂层组合物中加入上述式 (I) 或 (II) 或它们的混合物的组合物。

[0022] 本发明还包括施加了上述式 (I) 或 (II) 或它们的混合物的组合物或包含上述式 (I) 或 (II) 或它们的混合物的涂层组合物的基底。

[0023] 发明详述

[0024] 在下文中，商标用大写字母指定。

[0025] 本发明包括在指定为 R_f 的多氟化链中包含醚键的如上所述的式 (I) 和 (II) 的组合物。所述组合物用于向纸张、瓷砖、石头以及其它硬质表面的基底提供表面保护特性。所述组合物还用作表面活性剂和用作涂层组合物的添加剂以随即向所涂覆的基底提供表面修饰特性。

[0026] 虽然为了简单起见本发明将一般指上述组合物为氟代烷基磷酸盐，但是应当认识到，本领域的技术人员能够容易地将本发明应用于氟代醇和氟代硫醇的其它磷衍生物，如相应的氟代烷基亚磷酸盐或氟代烷基亚膦酸盐。本发明包括此类氟代烷基亚磷酸盐或氟代烷基亚膦酸盐。类似地，虽然本发明的盐将一般指氟代烷基磷酸盐为胺盐，但是应当认识

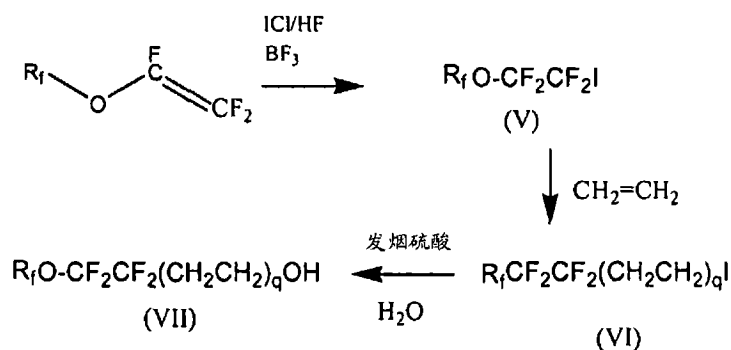
到,本领域的技术人员能够容易地将本发明应用于相应的铵盐或碱金属盐,这些盐被包括在本发明中。

[0027] 本发明包括包含如上所述的式 (I) 或 (II) 化合物或它们的混合物的组合物。

[0028] 在本发明的组合物中, R_f 优选是具有一至六个碳原子,更优选一至四个碳原子,并且更优选一至三个碳原子的直链的全氟烷基。优选的是式 (I) 的组合物,其中 r 和 q 为 1,并且 X 是铵。

[0029] 用作原料以制备本发明的组合物的氟代醇通过以下一系列反应得到:

[0030]



[0031] 以上起始的式 (V) 的全氟烷基醚碘化物可通过美国专利 5,481,028 在实施例 8 中所述的步骤制备,所述专利以引用方式并入本文,其公开了从全氟代-正丙基乙烯基醚制备式 (V) 的化合物。

[0032] 在以上第二个反应中,全氟烷基醚碘化物 (V) 在高温高压下与过量的乙烯反应。虽然乙烯的加成可在加热条件下进行,但合适催化剂的使用是优选的。所述催化剂优选为过氧化物催化剂,如过氧化苯甲酰、过氧化异丁酰、过氧化丙酰或过氧化乙酰。所述过氧化物催化剂更优选为过氧化苯甲酰。反应的温度不受限制,但优选的是在 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。所述产物通过将未反应的原料从最终产物分离出来的任何方法来纯化,但蒸馏是优选的。每摩尔全氟烷基醚碘化物使用约 2.7 摩尔的乙烯,使用 110°C 的温度和自生压力,24 小时的反应时间,并且通过蒸馏纯化产物,获得了令人满意的最高达 80% 的收率。

[0033] 依照 WO 95/11877 (Elf Atochem S.A.) 中所公开的步骤,用发烟硫酸处理全氟烷基醚乙烯碘化物 (VI) 并且水解以提供相应的醇 (VII)。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,随后用乙醇/酸水解。约 130°C 至 160°C 的温度是优选的。调聚物乙烯碘化物 (VI) 的高级同系物 ($q = 2, 3$) 在高压下用过量的乙烯获得。

[0034] 依照 J. Fluorine Chemistry, 104, 2, 173-183 (2000) 中所述的步骤用多种试剂处理调聚物乙烯碘化物 (VI) 以提供相应的硫醇。一个实例是调聚物乙烯碘化物 (VI) 与硫代乙酸钠的反应,随后水解。还可通过常规方法处理调聚物乙烯碘化物 (VI) 来提供相应的硫代乙醇或硫乙胺。

[0035] 用于形成本发明化合物的具体氟代醚醇包括列于表 1A 中的那些,而用于形成本发明化合物的具体的氟代醚硫醇包括列于表 1B 中的那些。除非另外具体指明,在表 1A 和 1B 中具体的醇和硫醇的列表中提及的基团 C_3F_7 、 C_4F_9 和 C_6F_{13} 指直链的全氟烷基。

[0036] 表 1A

[0037] $\text{F}_3\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,

- [0038] $\text{F}_3\text{CO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0039] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0040] $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0041] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0042] $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0043] $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0044] $\text{C}_4\text{F}_9\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0045] $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0046] $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0047] $\text{F}_3\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0048] $\text{F}_3\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0049] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0050] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0051] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0052] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,

[0053] 表 1B

- [0054] $\text{F}_3\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0055] $\text{F}_3\text{CO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0056] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0057] $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0058] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0059] $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0060] $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0061] $\text{C}_4\text{F}_9\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0062] $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0063] $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0064] $\text{F}_3\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0065] $\text{F}_3\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0066] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0067] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0068] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
[0069] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

[0070] 依照 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 中所述的方法制备本发明的式 (I) 和 (II) 的组合物, 每个专利均以引用方式并入本文。通常, 使五氧化二磷 (P_2O_5) 或三氯氧化磷 (POCl_3) 与氟代醇或氟代硫醇反应以得到单 (全氟烷基) 磷酸和双 (全氟烷基) 磷酸的混合物。使用常用的碱如氢氧化铵、氢氧化钠或胺进行中和作用以提供相应的磷酸盐。使过量的氟代醇或氟代硫醇与 P_2O_5 反应, 随后进行中和作用, 可提供单 (全氟烷基) 磷酸盐和双 (全氟烷基) 磷酸盐的混合物。双 (全氟烷基) 磷酸盐与单 (全氟烷基) 磷酸盐的更高比率通过使用 Hayashi 和 Kawakami 的

美国专利 4,145,382 中的方法获得。以同样的方式制备亚磷酸盐和亚膦酸盐组合物。

[0071] 然后将所得组合物用水、水与溶剂的混合物稀释,或者进一步分散或溶解在溶剂中,所述溶剂选自适合用作最终施加到基底上的溶剂(下文称为“施加溶剂”)的简单醇和酮。作为另外一种选择,由传统方法用表面活性剂制得的水分散体可通过除去溶剂(通过蒸发)和本领域的技术人员已知的乳化或均化步骤的使用来制备。此类不含溶剂的乳液对于最小化易燃性和挥发性有机化合物(VOC)可能是优选的。施加到基底上的最终产品是分散体(如果基于水)或溶液(如果使用溶剂而不是水)。

[0072] 对于本领域的技术人员将显而易见的是,还可使用对任何或全部上述步骤的多种变化,以将获得最高收率、生产率或产品质量的反应条件最优化。

[0073] 本发明包含氟化的含水混合物,所述混合物包含阴离子氟代烷基磷酸盐(或亚磷酸盐或亚膦酸盐)水溶液的混合物,所述溶液用碱,优选胺如二链烷醇胺碱中和。所述组合物被中和至约 5 至约 10,优选约 6 至约 9,更优选约 6 至约 8 的 pH。

[0074] 氟代醇或氟代硫醇、酸和碱的各种摩尔比可通过格式(a : 1 : b)确定:因此(2 : 1 : 1)盐是例如双(氟代烷基)磷酸胺盐,(1 : 1 : 2)盐是例如氟代烷基乙基磷酸双(胺盐),而(1 : 1 : 1)盐是例如氟代烷基乙基磷酸胺盐。优选地,(2 : 1 : 1)盐是双(氟代烷基乙基)磷酸二乙醇胺盐,(1 : 1 : 2)盐是氟代烷基乙基磷酸双(二乙醇胺盐),而(1 : 1 : 1)盐是氟代烷基乙基磷酸二乙醇胺盐。由于它们增加的水溶解度,氟代烷基磷酸的盐优于相应的酸。

[0075] 由于它们增加的水溶解度,如美国专利 3,083,224 中所述,氟代烷基磷酸的盐优于相应的酸。

[0076] 本发明还包括向基底提供拒水性、拒油性和耐污性的方法,所述方法包括将基底与以上定义的式(I)或(II)的组合物或它们的混合物接触。本发明的组合物通常通过用常规方法将基底与组合物接触来施加,所述方法包括但不限于刷、喷雾、滚压、刮粉、擦拭、浸泡、蘸取技术、发泡、液体注射、浇铸等。任选地,可施加一次以上,尤其是在多孔表面上。

[0077] 当用于石头、瓷砖以及其它硬质表面时,本发明的组合物通常用水稀释以得到施加溶液,所述溶液具有约 0.1 重量%至约 20 重量%,优选约 1.0 重量%至约 10 重量%,并且最优选约 2.0 重量%至约 5.0 重量%的基于固体的组合物。当施加到基底上时,对于半多孔基质(例如石灰石)的覆盖量为约 100g 施加溶液/平方米(g/m^2),而对于多孔基质(例如 salttillo)为 200g/ m^2 。优选地,所述施加导致约 0.1g/ m^2 至约 2.0g/ m^2 的固体被施加到所述表面上。

[0078] 当用于纸的表面处理时,本发明的组合物通常用水稀释以得到施加溶液,所述溶液具有约 0.01 重量%至约 20 重量%,优选约 0.1 重量%至约 10 重量%,并且最优选约 0.5 重量%至约 5 重量%的基于固体的组合物。当施加到纸上时,覆盖量为约 10g/ m^2 至约 200g/ m^2 ,并且优选约 10g/ m^2 至约 200g/ m^2 的施加溶液。优选地,所述施加导致约 0.1g/ m^2 至约 5.0g/ m^2 的固体被施加到纸上。

[0079] 在基底的制造期间,本发明的组合物还可用作添加剂。在制造期间,在任何合适的点添加它们。例如,就纸来说,将它们加入施胶压榨中的纸浆中。所加入的量按基于干燥纸纤维上的干燥含氟化合物固体的重量计为约 0.3%至约 0.5%。

[0080] 将本发明的组合物自身或者与一种或多种其它涂饰剂或表面处理剂组合施加到

基底上或者与基底接触。本发明的组合物任选还包含附加组分如处理剂或涂饰剂以获得附加的表面效果,或者包含通常与此类试剂或涂饰剂一起使用的添加剂。此类附加组分包含提供表面效果的化合物或组合物,所述表面效果如抗污性、去污性、抗垢性、去垢性、拒水性、拒油性、气味控制、抗微生物性、防晒性以及类似的效果。可将一种或多种此类处理剂或涂饰剂与本发明的组合物共混并且施加到基底上。

[0081] 还可以存在通常与此类处理剂或涂饰剂一起使用的其它添加剂如表面活性剂、pH 调节剂、均化剂、润湿剂以及本领域的技术人员已知的其它添加剂。此类涂饰剂或试剂的实例包括加工助剂、发泡剂、润滑剂、防污剂等。在生产场所、零售商场所、或者在安装和使用前、或者在消费者的场所施加所述组合物。

[0082] 本发明还包括向基底提供抗粘连性、开放时间延长部分和拒油性的方法,所述基底上沉积有涂层组合物,所述方法包括在所述涂层组合物沉积到所述基底上之前向所述涂层组合物中加入包含一种或多种如上所述式 (I) 或 (II) 化合物或它们的混合物的组合物。所述化合物被用作涂层组合物的添加剂,并且被添加和混合到所述组合物中。合适的涂层组合物,本文以术语“涂层基料”提及,包括典型的涂料、染色剂和透明涂层,通常为醇酸涂层、I 型聚氨酯 (urethane) 涂层、不饱和的聚酯涂层或水分散的涂层的液体制剂。为了在基底表面产生持久涂层薄膜的目的,将此类涂层组合物施加到基质上。

[0083] 本文所用术语“醇酸涂层”是指基于醇酸树脂的常规液体涂层,通常为涂料、透明涂层或染色剂。所述醇酸树脂是复杂的支链的和交联的聚酯,其包含不饱和的脂族酸残基。常规的醇酸涂层使用固化的或干燥的醇酸树脂作为粘合剂或成膜组分。醇酸树脂涂层包含衍生自干性油的不饱和脂族酸残基。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。所述聚合反应被称为“干燥”或“固化”,并且作为油的脂族酸组分中不饱和和碳-碳键通过大气氧自动氧化的结果而发生。当作为所配制的醇酸涂层的薄液层施加到表面上时,所形成的固化薄膜是较坚固的、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层的原料,并且描述在文献中。

[0084] 下文所用术语“聚氨酯涂层”是指基于 I 型聚氨酯树脂的常规液体涂层,通常为涂料、透明涂层或染色剂。聚氨酯涂层通常包含多异氰酸酯,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 将聚氨酯涂层分成五个类别。I 型聚氨酯涂层包含如先前引用的 SurfaceCoatings 第 I 卷中所述的预反应的能自动氧化的粘合剂。这些还作为聚氨酯改性醇酸树脂 (uralkyds)、聚氨酯改性的醇酸、油改性的聚氨酯、聚氨酯油或聚氨酯醇酸被知晓,其是最大类别的聚氨酯涂层,并且包括涂料、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。

[0085] 下文所用术语“不饱和的聚酯涂层”是指基于不饱和聚酯树脂的常规液体涂层,其溶于单体中并且包含所需的引发剂和催化剂,通常为涂料、透明涂层或凝胶涂层制剂。不饱和的聚酯树脂包含作为不饱和预聚物的产物,所述产物得自二元醇 (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度的线型聚合物。其溶解于合适的单体 (例如苯乙烯) 中以产生最终的树脂。所述薄膜通过自由基机理由线型聚合物和单体的共聚作用而产生。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添加。此类涂层组合物经常被称为“凝胶涂层”涂饰剂。为了使固化在室温下能够发生,通过某些金属离子(通常是钴)催化过氧化物分解成自由基。在施加前,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光辐射固化。这种形式的固化(其中不产生热)尤其适合于木材或木板的薄膜。还可使用其它的辐射源,例如电子束固化。

[0086] 本文所用术语“水分散的涂层”是指准备用作基底的装饰性或保护性涂层,其由作为主要分散组分的水组成,例如分散于水相中的成膜物质的乳液、胶乳或悬浮液。“水分散的涂层”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。水分散的涂层通常包含其它常见的涂层成分。水分散的涂层由,但不限于,有颜料的涂层如乳胶漆、无颜料的涂层如木材密封剂、染色剂和涂饰剂、用于砖石和水泥的涂层以及水基沥青乳液例证。水分散的涂层任选包含表面活性剂、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。此类水分散的涂层组合物描述于 C. R. Martens 的“Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings”(Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, 1965) 中。

[0087] 如本文所用,术语“干燥的涂层”是指在涂层组合物已干燥、成型或固化后获得的最终的装饰性的和/或保护性的薄膜。作为非限制性实例,此类最终薄膜可通过固化、聚结、聚合、互穿、辐射固化、紫外固化或蒸发来获得。最终的薄膜还可在干燥涂层中以干燥的和最终的状态被施加。

[0088] 粘连是当将两个涂覆表面压在一起时或置于互相接触持续一段延长时间时不可取地粘连在一起。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。因此,改善的抗粘连性在许多情况下(其中两个涂覆的表面需要接触,例如在窗框上)是有益的。

[0089] 本文所用术语“开放时间延长”是指这样的时段,在这期间液体涂层组合物的一层可以共混到液体涂层组合物的邻近层中,而不显示折皱、擦痕或其它施加痕迹。其还被称为湿边时间。包含低沸点挥发性有机化学物质(VOC)的乳胶漆,由于缺乏高沸点的 VOC 溶剂,具有比所期望的更短的开放时间。开放时间延长的缺乏将造成表面缺陷如重叠的擦痕或其它痕迹。当涂覆表面的外观较重要时,较长的开放时间延长是有益的,因为其使得涂层的施加在介于涂层的一个层和涂层的邻近层之间的重叠区域不留下重叠的痕迹、擦痕或其它施加痕迹。

[0090] 当用作添加剂时,在室温或环境温度下,本发明的组合物通过将其充分搅拌被有效地引入到涂层基料或其它组合物中。可采用更复杂的混合,如使用机械摇动器或者提供加热或其它方法。此类方法不是必需的,并且不会显著改善最终的组合物。

[0091] 当用作涂层基料的添加剂时,本发明的组合物一般以基于固体(按涂料中添加剂固体的重量计)约 0.001 重量%至约 5 重量%添加。优选使用约 0.01 重量%至约 1 重量%,并且更优选 0.1 重量%至约 0.5 重量%。

[0092] 本发明还包括用本发明的组合物处理过的基底。合适的基底包括纤维质或硬质表面基底。纤维质基底包括木材、纸和皮革。硬质表面基底包括多孔的和无孔的矿物表面,

如玻璃、石头、砖石、混凝土、无釉瓷砖、砖块、多孔粘土,以及具有表面多孔性的各种其它基底。此类基底的具体实例包括滞光的混凝土、砖块、瓷砖、石头、花岗岩、石灰岩、大理石、灰浆、砂浆、雕塑、纪念碑、木材、复合材料(如水磨石)、以及墙壁和顶棚镶板(包括用石膏板加工的那些)。这些被用于建筑物、道路、停车坡道、车道、地面材料、壁炉、壁炉炉膛、厨房的工作台面以及其它内部和外部施加中的装饰性使用物的建造中。

[0093] 本发明组合物被用于向被处理的基底提供一种或多种拒水性、拒油性和耐污性。本发明的组合物还被用于向用涂层组合物(已向其加入了本发明的组合物)涂覆的基底提供拒油性、抗粘连性和开放时间延长。这些特性可使用与常规的全氟碳表面处理剂相比较低的氟浓度获得,其在所处理表面的保护中提供提高的“氟效率”。本发明的组合物在氟浓度为常规的含氟化合物表面保护剂的氟浓度的约二分之一至三分之一时是有效的。本发明的组合物还允许使用包含 7 个或更少碳原子的较短的氟代烷基,而常规的可商购获得的表面处理产品如果氟代烷基包含少于 8 个碳原子通常显示差的拒油和拒水特性。

[0094] 测试方法

[0095] 以下测试方法用于本文的实施例中。

[0096] 测试方法 1 :纸的排斥性

[0097] 纸样本的拒油性通过使用美国纺织染化工作者协会试剂盒测试方法(AATCC Kit Test Procedure)(118-1997)测试。将每个测试样品置于干净的平坦表面上,测试朝上的一面,小心不要触到要测试的区域。将一滴测试溶液从约一英寸(2.5cm)的高度由中间试剂盒编号的测试瓶滴到测试区域上。当滴落进行时开始停表。在准确的 15 秒后,用干净的棉纸样本除去过量的流体,并且立即检查润湿的区域。在滴落后,由渗透造成的明显的样本颜色变深(甚至在小的区域)证明失败。当需要时重复该步骤,确保来自其它试剂盒编号的测试瓶的滴,落到未接触过的区域。该结果以试剂盒等级报告,其是最高编号的溶液处于样品的表面上 15 秒而不造成失败。因此,较高的编号表示优异的性能。报告了最接近 0.5 编号的五个样品的平均试剂盒等级。

[0098] 表 1

[0099] 美国纺织染化工作者协会试剂盒测试溶液(纸浆与造纸工业技术协会试剂盒测试溶液(Tappi Kit Test Solution))的组合物

[0100]

等级数	组合物结果
0	测试样本失败 Kaydol*
1	通过 Kaydol*
2	通过 65 : 35(v/v) Kaydol :正十六烷
3	通过正十六烷
4	通过正十四烷
5	通过正十二烷
6	通过正癸烷
7	通过正辛烷
8	通过正庚烷

[0101] *Kaydol 是得自 Psaitz & Bauer, Inc., Waterbury, CT 的轻质矿物油。

[0102] 测试方法 2 :建筑用乳胶漆的抗粘连性

[0103] 本文所述的测试方法是用于建筑用涂料的抗粘连性的 ASTM D4946-89- 标准测试法的变型,其特此以引用方式具体地并入。

[0104] 在该测试中,评估了被测试涂料的抗对面粘连性。为了该测试的目的,将粘连定义为当被压在一起或置于互相接触持续一段延长长时间时两个涂布面不可取地粘在一起。

[0105] 使用涂胶刀将被测试的涂料涂覆在聚酯测试板上。保护好所有涂布过的板防止油脂、油、指纹、灰尘等等以避免表面污染,所述表面污染可能影响抗粘连结果。通常在涂布后 24 小时评估结果。如以上所引用的 ASTM 方法中所述,在将所述板在调节室中调节所需的时间后,从涂布过的测试板上切下六个正方形 (3.8cm×3.8cm)。对于被测试的每个涂料,放置切下的部分 (三对),使涂料面呈面对面的形式。对于被测试的每个涂料,放置切下的部分 (三对),使涂料面呈面对面的形式。将面对面的样品盛在大理石托盘上以便置于 50℃ 的烘箱中。将接触样品的具有较小直径的 8 号塞子置于上面,然后将 1000g 的砝码置于塞子顶部。这导致样品上具有 1.8psi (12.4×10³Pa) 的压力。对于每个所测试的样品,使用一个砝码和塞子。准确地在 30 分钟后,从测试样品上取下塞子和砝码。在测试抗粘连性之前,将所述样品从烘箱移出并使其在调节室冷却 30 分钟。

[0106] 在冷却之后,用缓慢且稳定的力将样品剥离开。如由方法的操作者所确定,将抗粘连性从 0 至 10 进行评级,对应于主观粘着性评价 (涂布的样品分离时所产生的声音) 或者密封 (两个涂料面的完全粘合)。将样品置于耳朵附近以实际上听取粘着度。将分级体系描述于表 1 中。由样品和粘附的涂料表面部分的外观,评估密封的程度。涂料从测试板背衬撕下是密封的指示。较高的数显示更高的抗粘连性。

[0107] 表 2 :抗粘连性数字评级

[0108]

抗粘连性数值评级	分离描述	性能描述
10	无粘着性	完美
9	极微弱的粘着性	极好
8	非常微弱的粘着性	非常好
7	微弱的粘着性	好 / 非常好
6	中等到微弱的粘着性	好
5	中等粘着性	中等
4	强粘着性 - 无密封	差到中等
3	5 至 25% 的密封	差
2	25 至 50% 的密封	差
1	50 至 75% 的密封	非常差
0	75 至 100% 的密封	非常差

[0109] 测试方法 3 :表面张力测量

[0110] 使用 Kruess 张力计 (K11 版 2.501) 根据设备的说明书测量表面张力。使用 Wilhelmy 板法。将已知周长的垂直板连接到天平上,并且测量由于润湿而产生的力。每个稀释液进行 10 个平行测定,并且使用以下的机器设置:

[0111] 方法:板方法 SFT 度

[0112] 间隔时间:1.0s

[0113] 润湿长度:40.2mm

[0114] 读数限:10

[0115] 最小标准偏差:2 达因 / 厘米

[0116] Gr. Acc. :9.80665m/s²

[0117] 测试方法 4 :接触角测量

[0118] 通过固着液滴法 (Sessile Drop Method) 测量接触角, 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。有关用于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, Marcel Dekker, New York, NY, 1993) 中。

[0119] 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。在规定的温度下用得自同一制造商的伸缩式测角器测量接触角。将一滴测试液体置于聚酯洗擦测试板 (Leneta P-121 暗黑色或等同物, Leneta Company, Mahwah, NJ) 上, 并且在介于液滴和表面之间的接触点上精确测量切线。通过增大液滴尺寸测量前进角, 并且通过减小液滴尺寸测定后退角。通常将该数据以前进和后退接触角表示。

[0120] 水和有机溶剂接触角之间的关系以及表面的除尘度和积尘度由以上的 A. W. Adamson 所描述。一般来讲, 较高的十六烷接触角表明表面具有较好的防尘性和抗污性, 和较容易的表面除尘度。

[0121] 包含本发明组合物作为添加剂的干燥的涂层组合物的水和十六烷前进角, 在涂层浇铸到 Leneta 板 (得自 The Leneta Company, Mahwah, NJ) 上时被测量。

[0122] 测试方法 5: 开放时间延长

[0123] 开放时间是指这样的时段, 在这期间所施加的液体涂层组合物的一个层可以共混到液体涂层组合物的邻近层中, 而不显示折皱、擦痕或其它施加痕迹。其还被称为湿边时间。低 VOC 的乳胶漆, 由于缺乏高沸点的 VOC 溶剂, 具有比所期望的更短的开放时间。缺乏足够的开放时间将导致重叠的擦痕或其它痕迹。开放时间测试通过被很好接受的行规实施, 该行规如本文所述被叫做拇指挤压法。采用对照样本和具有 0.1% 待测活性成分的样本的双重带拉伸板。将被测试的涂层组合物和对照物是相同的涂层组合物, 其中对照物不包含将被测试的添加剂, 而要测试的样本包含作为添加剂的本发明组合物。在 20 至 25°C 和 40% 至 60% 的相对湿度下, 用 7cm 的刮粉刀制板。然后以 1 至 2 分钟的间隔时间, 将具有相等压力的双重拇指挤压施加到并列的每个样本上。终点是当拇指上没有涂料残余物被观察到。从拉伸形成至终点的时间记录为开放时间。对照物与包含本发明组合物作为添加剂的样本之间的百分比差异记录为开放时间延长百分比。本发明组合物在半光乳胶漆和糙面精整涂料中测试。

[0124] 测试方法 6: 拒水性和拒油性的测定

[0125] 该测试方法描述了用于测试硬质表面基底上拒水性的程序, 所述基底包括石灰岩、混凝土、花岗岩和萨尔蒂约 (salttillo)。将样本石灰岩 (Euro Beige) 和花岗岩 (White cashmere) 的 12 平方英寸 (30.5cm²) 的方砖切成 4 英寸 (10.2cm) x 12 英寸 (30.5cm) 的样本。所采用的混凝土砖为 7.5 英寸 (19cm) x 3.5 英寸 (9cm), 而所采用的萨尔蒂约铺筑材料为 12 平方英寸 (30.5cm²)。在切割后, 冲洗样品以除去任何灰尘或污物, 并且使其彻底干燥, 通常为至少 24 小时。通过将本发明组合物与去离子水混合制备渗透溶液, 以提供按重量计约 0.8% 的氟浓度。使用 1/2 英寸 (1.3cm) 的漆刷将溶液施加到每个基底表面的样本上。然后使该表面干燥十五分钟。如必要的话, 用在处理溶液中浸透的布擦拭该表面以除去任何过多的量。在所处理的基底干燥过夜后, 将三滴去离子水和三滴低芥酸菜子油置于每个基底上, 并且使其在上面保留五分钟。使用视觉接触角测量测定拒水性和拒油性。使

用以下等级表使用 0 至 5 级确定接触角,如以下所示:

[0126] 排斥性等级 5(优良):接触角 100° 至 120° 。

[0127] 排斥性等级 4(很好):接触角 75° 至 90° 。

[0128] 排斥性等级 3(良好):接触角 45° 至 75° 。

[0129] 排斥性等级 2(中等):接触角 25° 至 45° 。

[0130] 排斥性等级 1(差):接触角 10° 至 25° 。

[0131] 排斥性等级 0(渗透):接触角 $< 10^{\circ}$ 。

[0132] 较高的数表示较好的排斥性,2 至 5 的等级是可接受的。数据以水珠化 (beading) 和油珠化报告在表中。

[0133] 测试方法 7:耐污性的测定

[0134] 使用该方法在石灰岩、混凝土和萨尔蒂约基底上测定耐污性。将样本石灰岩 (Euro Beige) 的 12 平方英寸 (30.5cm^2) 的方砖切成 4 英寸 (10.2cm) x 12 英寸 (30.5cm) 的样本。所采用的混凝土砖为 7.5 英寸 (19cm) x 3.5 英寸 (9cm),而所采用的萨尔蒂约铺筑材料为 12 平方英寸 (30.5cm^2)。在切割后,冲洗样品以除去任何灰尘或污物,并且使其彻底干燥,通常为至少 24 小时。通过将本发明的组合物与去离子水混合制备渗透溶液,以提供按重量计约 0.8% 的氟浓度。使用 1/2 英寸 (1.3cm) 的漆刷将溶液施加到每个基底表面的样本上。然后使该表面干燥十五分钟。必要的话,用在处理溶液中浸透的布擦拭该表面以除去任何过多的量。在所处理的基底干燥过夜后,将以下食物污渍相隔一定距离置于所述基底的表面上:1) 热咸肉油脂,2) 可乐,3) 黑咖啡,4) 葡萄汁,5) 意大利色拉调料,6) 番茄酱,7) 柠檬汁,8) 芥末,9) 低芥酸菜子油,以及 10) 马达油。在 24 小时的时间之后,将食物污渍从基底表面吸干或轻轻地刮掉。用水和 1% 的皂溶液冲洗基底表面,并且使用硬的毛刷向后且向前洗擦表面 10 个循环。然后,用水冲洗基底,并且在评定等级之前将其干燥 24 小时。

[0135] 清洁后,根据如下 0 至 4 的等级在视觉上对残留在瓷砖表面上的污渍进行评级:0 = 无污渍;1 = 非常轻度的污渍;2 = 轻度的污渍;3 = 中等的污渍;而 4 = 重的污渍。对每个基底类型的各个污渍的等级加和以给出每个类型的综合等级。一个基底的最大的总分为 10 个污渍乘以最大分数 4 = 40。得分越低表明污渍保护性能越好,得分为 20 或 20 以下是可接受的,而得分为零则表示没有污渍存在的最好的保护。

[0136] 实施例

[0137] 实施例 1

[0138] 在氮气下将 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ (100g, 0.24mol) 和过氧化苯甲酰 (3g) 装入容器中。然后在 -50°C 下执行一系列三次真空 / 氮气顺序,并且引入乙烯 (18g, 0.64mol)。将所述容器在 110°C 下加热 24 小时。将高压釜冷却至 0°C 并且在放气后打开。然后将产物收集在瓶子中。将该产物蒸馏,以 80% 收率给出 80g 的 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 。在 25mmHg 的压力 (3325Pa) 下,沸点为 56 至 60°C 。

[0139] 将 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (300g, 0.68mol) 和 N-甲基-甲酰胺 (300mL) 的混合物加热至 150°C 并保持 26 个小时。然后将该反应冷却到 100°C ,随后通过加入水来分离出粗酯。将乙醇 (77mL) 和对甲苯磺酸 (2.59g) 加入到粗酯中,并且将反应在 70°C 下搅拌 15 分钟。然后将甲酸乙酯和乙醇蒸馏出以得到粗产物。将粗产物溶于乙醚中,依次用亚硫酸钠水溶液、水和盐水洗涤,然后用硫酸镁干燥。然后将该产物蒸馏,以 85% 收率给出 199g 的

$C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ 。沸点在 40mmHg (5320Pa) 下是 71 至 73℃。

[0140] 在 85℃ 下将五氧化二磷 (2.87g) (0.02mol) 加入到 20g (0.06mol) 的 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 中, 并且将该反应加热至 100℃。在 16 小时后, 在 85℃ 下将 34mL 的异丙醇加入到反应混合物中, 搅拌 30 分钟, 随后加入 43mL 去离子水。在 1.5 小时后, 加入 5.93mL (0.06mol) 的二乙醇胺, 并且将反应在 65℃ 下搅拌 2 小时以提供所得的式 (I) 的基于多氟代多醚的磷酸盐的二乙醇胺盐, 其中 j、q 和 r 各为 1, R_f 为正 $-C_3F_7$ 。

[0141] 将所得产物施加到用于拒油性测试 (使用测试方法 1) 的纸样本 (白色漂白过的 50 号纸) 上。结果示于表 3 中。制备包含按重量计 0.8% 氟浓度的渗透溶液, 并且如测试方法 6 和 7 中所述将其施加到石灰岩和混凝土基底上。依照测试方法 6 和 7, 将基底样本和未处理的对照物用于拒水性、拒油性和耐污性测试。测试结果示于表 4 和 5 中。

[0142] 依照测试方法 3, 还将该实施例的产物用于表面张力测试。所得数据示于表 9 中。将该实施例的产物按重量计以 0.3% 的量加入到半光乳胶漆、高光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 4 测定接触角, 并且所得数据示于表 11 和 12 中。依照测试方法 2 测定抗粘连性, 结果示于表 10 中。将该实施例的产物按重量计以 0.1% 的量加入到半光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 5 测定开放时间延长, 所得数据示于表 13A 和 13B 中。

[0143] 实施例 2

[0144] 在氮气下将 $C_2F_5OCF_2CF_2I$ (116g, 0.32mol) 和过氧化苯甲酰 (4g) 装入容器中。然后在 -50℃ 下执行一系列三次真空 / 氮气顺序, 并且引入乙烯 (24g, 0.86mol)。将所述容器在 110℃ 下加热 24 小时。将高压釜冷却至 0℃ 并且在放气后打开。然后将产物收集在瓶子中。将六次操作合并, 并且将产物蒸馏, 以 64% 的收率给出 470g 的 $C_2F_5OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ 。在 25mmHg 的压力 (3325Pa) 下, 沸点为 75 至 77℃。

[0145] 在烧瓶中装入 130g 的 $C_2F_5OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ 、643mL 的甲基吡咯烷酮和 48mL 的去离子水。将反应混合物加热至 132℃ 并保持 20 小时。加入去离子水并且分离出下层。将下层溶于乙醚中, 用饱和亚硫酸钠洗涤, 并且用无水硫酸钠干燥。在旋转蒸发后, 通过蒸馏以 52% 的收率获得 48g 的 $C_2F_5OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 。在 60mmHg 的压力 (7980Pa) 下, 沸点为 70 至 72℃。

[0146] 在 85℃ 下将五氧化二磷 (1.70g) (0.012mol) 加入到 10g (0.036mol) 的 $C_2F_5OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 中, 并且将该反应加热至 100℃。在 16 小时后, 在 85℃ 下将 20mL 的异丙醇加入到反应混合物中, 搅拌 30 分钟, 随后加入 25.5mL 去离子水。在 1.5 小时后, 加入 3.86g 的二乙醇胺, 并且将反应在 65℃ 下搅拌 2 小时以提供所得式 (I) 的基于多氟代多醚的磷酸盐的二乙醇胺盐, 其中 j、q 和 r 各为 1, R_f 为 C_2F_5 。

[0147] 将所得产物施加到用于拒油性测试 (使用测试方法 1) 的纸样本 (白色漂白过的 50 号纸) 上。结果示于表 3 中。制备包含按重量计 0.8% 氟浓度的渗透溶液, 并且如测试方法 6 和 7 中所述将其施加到石灰岩和混凝土基底上。依照测试方法 6 和 7, 将基底样本和未处理的对照物用于拒水性、拒油性和耐污性测试。测试结果示于表 4 和 5 中。

[0148] 依照测试方法 3, 还将该实施例的产物用于表面张力测试。所得数据示于表 9 中。将该实施例的产物按重量计以 0.3% 的量加入到半光乳胶漆、高光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 4 测定接触角, 并且所得数据示于表 11 和 12 中。依照测试方法 2 测定抗粘连性, 结果示于表 10 中。将该实施例的产物按重量计以 0.1% 的量加入到半光乳胶漆和无

光乳胶漆中。使用测试方法 5 测定开放时间延长,所得数据示于表 13A 中。

[0149] 实施例 3

[0150] 在氮气下将 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ (285g, 0.91mol) 和过氧化苯甲酰 (12g) 装入到容器中。然后在 -50°C 下执行一系列三次真空 / 氮气顺序, 其后引入乙烯 (69g, 2.46mol)。将所述容器在 110°C 下加热 24 小时。将高压釜冷却至 0°C 并且在放气后打开。然后将产物收集在瓶子中。将两次操作合并, 并且将产物蒸馏, 以 50% 的收率给出 292g 的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 。在 60mmHg 的压力 (7980Pa) 下, 该产物的沸点为 56 至 60°C 。

[0151] 将 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (92g, 0.27mol) 和 N-甲基-甲酰胺 (119mL) 的混合物加热至 150°C 并保持 26 个小时。然后将该反应冷却到 100°C , 随后通过加入水来分离出粗酯。将乙醇 (30mL) 和对甲苯磺酸 (1.03g) 加入到粗酯中, 并且将反应在 70°C 下搅拌 15 分钟。然后将甲酸乙酯和乙醇蒸馏出以得到粗产物。将粗产物溶于乙醚中, 依次用亚硫酸钠水溶液、水和盐水洗涤, 然后用硫酸镁干燥。然后将该产物蒸馏, 以 71% 的收率给出 44g 的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0152] 在 85°C 下将五氧化二磷 (2.06g) (0.0145mol) 加入到 10g (0.0435mol) 的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 中, 并且将该反应加热至 100°C 。在 16 小时后, 在 85°C 下将 34mL 的异丙醇加入到反应混合物中, 搅拌 30 分钟, 随后加入 31mL 去离子水。在 1.5 小时后, 加入 4.67g (0.044mol) 的 DEA, 并且将反应在 65°C 下搅拌 2 小时以提供所得式 (I) 的基于多氟代多醚的磷酸盐的二乙醇胺盐, 其中 j、q 和 r 各为 1, R_f 为 CF_3 。

[0153] 将所得产物施加到用于拒油性测试 (使用测试方法 1) 的纸样本 (白色漂白过的 50 号纸) 上。结果示于表 3 中。制备包含按重量计 0.8% 氟浓度的渗透溶液, 并且如测试方法 6 和 7 中所述将其施加到石灰岩和混凝土基底上。依照测试方法 6 和 7, 将基底样本和未处理的对照物用于拒水性、拒油性和耐污性测试。测试结果示于表 4 和 5 中。将该实施例的产物按重量计以 0.3% 的量加入到半光乳胶漆、高光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 4 测定接触角, 并且所得数据示于表 11 和 12 中。依照测试方法 2 测定抗粘连性, 结果示于表 10 中。将该实施例的产物按重量计以 0.1% 的量加入到半光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 5 测定开放时间延长, 所得数据示于表 13A 中。

[0154] 比较实施例 A

[0155] 采用实施例 1 的步骤, 但是使用相同当量的含氟化合物, 所述含氟化合物由式为 $\text{F}(\text{CF}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (具有 471 的平均分子量, 其中 a 的范围为 6 至 14, 并且主要为 6、8 和 10) 的全氟烷基乙醇混合物制备。典型的混合物如下: 27% 至 37% 的 $a = 6$; 28% 至 32% 的 $a = 8$; 14% 至 20% 的 $a = 10$; 8% 至 13% 的 $a = 12$; 以及 3% 至 6% 的 $a = 14$ 。该化合物可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得。如实施例 1 中, 将所得产物施加到用于拒油性测试 (使用测试方法 1) 的纸样本上。所得数据示于表 3 中。

[0156] 表 3: 纸上的拒油性

[0157]

实施例	磷酸盐 g/m^2	氟 g/m^2	排斥性
未处理的对照物	0	0	0
1	0.293	0.133	4
2	0.293	0.122	2
3	0.293	0.111	2

比较实施例 A	0.293	0.155	3
1	0.586	0.265	5
2	0.586	0.244	5
3	0.586	0.222	4
比较实施例 A	0.586	0.308	5

[0158] 表 3 中的数据证实了以上实施例 1 至 3 在被施加到纸基底时提供了优良的拒油性。所述排斥性与比较实施例 A 相差不大,但是实施例 1 至 3 包含较低含量的氟以产生该性能。

[0159] 表 4 :石灰岩上的测试结果

[0160]

实施例	1	2	3	对照物
溶液中的氟百分比	0.8	0.8	0.8	0
施加的量 (g/m ²)	0.47	0.48	0.46	0
食物污渍				
可乐	1	1	2	3
芥末	3	2	2	3
蕃茄酱	1	1	2	2
葡萄汁	1	1	2	3
意大利调味品	1	2	1	3
咖啡	3	3	2	3
柠檬汁	4	4	4	4
马达油	1	1	1	4
低芥酸菜子油	0	1	1	4
咸肉油脂	0	1	1	4
总计	15	17	18	33
水珠化	2	2	2	1
油珠化	4	4	4	1

[0161] 表 5 :混凝土上的测试结果

[0162]

实施例	1	2	3	对照物
溶液中的氟百分比	0.8	0.8	0.8	0
施加的量 (g/m ²)	3.37	3.22	3.25	0
食物污渍				
可乐	1	1	3	3
芥末	2	3	2	4
蕃茄酱	1	1	1	4
葡萄汁	2	3	3	4
意大利调味品	0	2	1	4
咖啡	2	2	3	3
柠檬汁	3	3	2	3
马达油	3	3	2	4
低芥酸菜子油	3	2	2	4
咸肉油脂	4	4	3	4
总计	21	24	22	37
水珠	4	3	3	1
油珠	4	4	4	0

[0163] 表 4 和 5 中的数据显示与未处理的对照物相比,对于各种食物污渍,实施例 1 至 3 的用本发明组合物处理的石灰岩和混凝土具有改善的对污渍的排斥性。拒水性和拒油性还可以油珠化和水珠化说明且记录在表中。

[0164] 实施例 4

[0165] 在 85 °C 将五氧化二磷 (1.87g, 0.013mol) 加入到如实施例 1 中所制备的 10g (0.03mol) 的 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 中,并且将该反应加热至 100 °C。在 14 小时后,在 65 °C 下将 10mL 的异丙醇加入到反应混合物中,在 50 °C 下搅拌 1 小时。随后加入 12.6mL 的去离子水。在 5 分钟后,加入 2mL 氨 (30% 水溶液) (0.029mol),并且将反应在 32 °C 下搅拌 1 小时以提供所得的式 (I) 的多氟代多醚磷酸盐的铵盐,其中 j、q 和 r 各为 1, R_f 为 C_3F_7 。最终产物的 ^{31}P NMR 显示 46.6 摩尔%的双(氟代烷基)磷酸盐 ($x = 2$)、34.6 摩尔%的氟代烷基磷酸盐 ($x = 1$)、以及微量的几种其它组分(包括磷酸盐)。

[0166] 制备包含按重量计 0.8% 氟浓度的渗透溶液,并且如测试方法 6 和 7 中所述将其施加到石灰岩、萨尔蒂约和花岗岩基底上。将基底样本和未处理的对照物使用测试方法 6 用于拒水性和拒油性测试,并且依照测试方法 7 用于耐污性测试。测试结果示于表 6、7 和 8 中。还将该实施例的产物依照测试方法 3 用于表面张力测试。所得数据示于表 9 中。将该实施例的产物按重量计以 0.3% 的量加入到半光乳胶漆、高光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 4 测定接触角,并且所得数据示于表 11 和 12 中。依照测试方法 2 测定抗粘连性,结果示于表 10 中。将该实施例的产物按重量计以 0.1% 的量加入到半光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 5 测定开放时间延长,所得数据示于表 13A 和 13B 中。

[0167] 实施例 5

[0168] 在 85 °C 下将五氧化二磷 (1.11g) (0.008mol) 加入到如实施例 2 中所制备的 5g (0.018mol) 的 $C_2F_5OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 中,并且将该反应加热至 100 °C。在 14 小时后,在 65 °C 下将 6mL 的异丙醇加入到反应混合物中,在 50 °C 下搅拌 1 小时。随后加入 7.6mL 的去离子水。在 5 分钟后,加入 1.2mL 氨 (30% 水溶液) (0.017mol),并且将反应在 32 °C 下搅拌 1 小时以提供所得的式 (I) 的多氟代多醚磷酸盐的铵盐,其中 j、q 和 r 各为 1,并且 R_f 为 C_2F_5 。最终产物的 ^{31}P NMR 显示 47.5 摩尔%的双(氟代烷基)磷酸盐 ($x = 2$)、30.1 摩尔%的氟代烷基磷酸盐 ($x = 1$)、以及微量的几种其它组分(包括磷酸盐)。

[0169] 制备包含按重量计 0.8% 氟浓度的渗透溶液,并且如测试方法 6 和 7 中所述将其施加到石灰岩、萨尔蒂约和花岗岩基底上。将基底样本和未处理的对照物使用测试方法 6 用于拒水性和拒油性测试,并且依照测试方法 7 用于耐污性测试。测试结果示于表 6、7 和 8 中。还将该实施例的产物依照测试方法 3 用于表面张力测试。所得数据示于表 9 中。将该实施例的产物按重量计以 0.3% 的量加入到半光乳胶漆、高光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 4 测定接触角,并且所得数据示于表 11 和 12 中。依照测试方法 2 测定抗粘连性,结果示于表 10 中。将该实施例的产物按重量计以 0.1% 的量加入到半光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 5 测定开放时间延长,所得数据示于表 13A 中。

[0170] 实施例 6

[0171] 在 85 °C 下将五氧化二磷 (1.34g) (0.0095mol) 加入到如实施例 3 中所制备的 5g (0.022mol) 的 $CF_3OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 中,并且将该反应加热至 100 °C。在 14 小时后,在 65 °C 下将 7.1mL 的异丙醇加入到反应混合物中,在 50 °C 下搅拌 1 小时。随后加入 9mL 的去离子

水。在 5 分钟后,加入 1.4mL(0.021mol) 氨 (30%水溶液),并且将反应在 32℃下搅拌 1 小时以提供所得的式 (I) 的多氟代多醚磷酸盐的铵盐,其中 j、q 和 r 各为 1, R_f 为 CF_3 。最终产物的 ^{31}P NMR 显示 45.5 摩尔%的双(氟代烷基)磷酸盐 ($x = 2$)、30.5 摩尔%的氟代烷基磷酸盐 ($x = 1$)、以及微量的几种其它组分(包括磷酸盐)。

[0172] 制备包含按重量计 0.8%氟浓度的渗透溶液,并且如测试方法 6 和 7 中所述将其施加到石灰岩、萨尔蒂约和花岗岩基底上。将基底样本和未处理的对照物使用测试方法 6 用于拒水性和拒油性测试,并且依照测试方法 7 用于耐污性测试。测试结果示于表 6、7 和 8 中。将该实施例的产物按重量计以 0.3%的量加入到半光乳胶漆、高光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 4 测定接触角,并且所得数据示于表 11 和 12 中。依照测试方法 2 测定抗粘连性,结果示于表 10 中。将该实施例的产物按重量计以 0.1%的量加入到半光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 5 测定开放时间延长,所得数据示于表 13A 中。

[0173] 表 6:萨尔蒂约上的测试结果

[0174]

实施例	4	5	6	对照物
溶液中的氟百分比	0.8	0.8	0.8	0
施加的量 (g/m^2)	1.12	1.17	1.14	0
食物污渍				
可乐	1	1	0	0
芥末	2	3	3	3
蕃茄酱	1	1	1	2
葡萄汁	3	1	3	1
意大利调味品	2	1	2	4
咖啡	3	3	2	1
柠檬汁	1	2	2	3
马达油	1	2	1	4
低芥酸菜子油	2	2	2	4
咸肉油脂	2	2	2	4
总计	18	18	18	26
水珠化	3/4	3	2/3	0
油珠化	4	4	4	0

[0175] 表 7:石灰岩上的测试结果

[0176]

实施例	4	5	6	对照物
溶液中的氟百分比	0.8	0.8	0.8	0
施加的量 (g/m^2)	0.5	0.48	0.48	0
食物污渍				
可乐	1	0	2	2
芥末	3	4	4	3
蕃茄酱	2	3	2	3
葡萄汁	2	1	1	2
意大利调味品	1	2	2	4
咖啡	1	2	2	3
柠檬汁	4	4	4	4
马达油	0	1	0	4
低芥酸菜子油	0	0	0	4
咸肉油脂	0	0	0	4

总计	14	17	17	33
水珠化	4	4	3	1
油珠化	3/4	4	4	1

[0177] 表 8 :花岗岩上的测试结果

[0178]

实施例	4	5	6	对照物
溶液中的氟百分比	0.8	0.8	0.8	0
所施加的量 (g/m ²)	0.35	0.41	0.39	0
食物污渍				
可乐	0	0	0	2
芥末	0	0	0	3
蕃茄酱	0	0	0	2
葡萄汁	0	0	0	3
意大利调味品	0	0	0	3
咖啡	0	0	0	3
柠檬汁	0	0	0	2
发动机油	0	0	0	3
低芥酸菜子油	0	0	0	3
培根油脂	0	0	0	3
总计	0	0	0	27
水珠化	2/3	2	3	1
油珠化	3	3	3	2

[0179] 表 6、7 和 8 中的数据表明：对于多种食物污渍，与未处理的对照物相比，本发明的实施例 4、5 和 6 提供了对于石灰岩、萨尔蒂约和花岗岩基底在总体耐污性方面的显著改善。在多种基底上表明了对基于油和水的污渍的排斥性，因此证明了作为硬质多孔表面保护性密封物的功效。该数据还说明实施例 4、5 和 6 提供了对水和油排斥性的显著改善。

[0180] 实施例 7

[0181] 在 85℃ 下将五氧化二磷 (0.95g) (0.0067mol) 加入到如实施例 1 中所制备的 5g (0.015mol) 的 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 中，并且将该反应加热至 105℃。在 14 小时之后，在 95℃ 下将 12.5g 的乙二醇 (EG) 加入到反应混合物中，搅拌 25 分钟，随后在 86℃ 下加入 TERGITOL 15-S-9 (得自 SigmaAldrich, St. Louis, MO (1.16g))。在 10 分钟后，加入 0.95mL (0.0153mol) 的氨 (30% 水溶液)，并且在 70℃ 下搅拌反应 10 分钟。最后加入 30mL 水，并且在 70℃ 下搅拌反应 1 小时，并且注入 1.3mL 氨 (30% 水溶液) 以调节 pH 至 9.8，以提供所得式 (I) 的多氟代多醚磷酸盐的铵盐，其中 j、q 和 r 各为 1，并且 R_f 为 C_3F_7 。

[0182] 依照测试方法 3，将该实施例的产物用于表面张力测试。所得数据示于表 9 中。将该实施例的产物按重量计以 0.3% 的量加入到半光乳胶漆、高光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 4 测定接触角，并且所得数据示于表 11 和 12 中。依照测试方法 2 测定抗粘连性，结果示于表 10 中。将该实施例的产物按重量计以 0.1% 的量加入到半光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 5 测定开放时间延长，所得数据示于表 13A 中。

[0183] 实施例 8

[0184] 在 85℃ 下将五氧化二磷 (1.15g) (0.0081mol) 加入到如实施例 2 中所制备的 5g (0.018mol) 的 $C_2F_5OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 中，并且将该反应加热至 105℃。在 14 小时之后，在 95℃ 下将 15g 的乙二醇加入到反应混合物中，搅拌 25 分钟，随后在 86℃ 下加入 TERGITOL

15-S-9(得自 Sigma Aldrich, St. Louis, MO(1.37g)。在 10 分钟后,加入 1.14mL(0.018mol)的氨(30%水溶液),并且在 70℃下搅拌反应 10 分钟。最后加入 36mL 水,并且在 70℃下搅拌反应 1 小时,并且注入 1.6mL 氨(30%水溶液)以调节 pH 至 9.8,以提供所得式(I)的多氟代多醚磷酸盐的铵盐,其中 j、q 和 r 各为 1, R_f 为 C_2F_5 。

[0185] 依照测试方法 3,将该实施例的产物用于表面张力测试。所得数据示于表 9 中。将该实施例的产物按重量计以 0.3%的量加入到半光乳胶漆、高光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 4 测定接触角,并且所得数据示于表 11 和 12 中。依照测试方法 2 测定抗粘连性,结果示于表 10 中。将该实施例的产物按重量计以 0.1%的量加入到半亮光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 5 测定开放时间延长,所得数据示于表 13A 中。

[0186] 实施例 9

[0187] 在 85℃下将五氧化二磷(1.41g)(0.001mol)加入到如实施例 3 中所制备的 5g(0.022mol)的 $CF_3OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 中,并且将该反应加热至 105℃。在 14 小时之后,在 95℃下将 18.32g 的乙二醇加入到反应混合物中,搅拌 25 分钟,随后在 86℃下加入 TERGITOL 15-S-9(得自 Sigma Aldrich, St. Louis, MO(1.16g)。在 10 分钟后,加入 1.4mL(0.022mol)的氨(30%水溶液),并且在 70℃下搅拌反应 10 分钟。最后加入 43mL 水,并且在 70℃下搅拌反应 1 小时,并且注入 3.0mL 氨(30%水溶液)以调节 pH 至 9.8,以提供所得式(I)的多氟代多醚磷酸盐的铵盐,其中 j、q 和 r 各为 1, R_f 为 CF_3 。

[0188] 将该实施例的产物按重量计以 0.3%的量加入到半光乳胶漆和高光乳胶漆中。使用测试方法 4 测定接触角,并且所得数据示于表 11 和 12 中。依照测试方法 2 测定抗粘连性,结果示于表 10 中。将该实施例的产物按重量计以 0.1%的量加入到半光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 5 测定开放时间延长,所得数据示于表 13A 中。

[0189] 比较实施例 B

[0190] 采用实施例 4 的步骤,但是使用作为含氟化合物的式为 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$ (其中 a 的范围为 6 至 14,并且主要为 6、8 和 10)的全氟烷基乙醇混合物。典型的混合物如下:27%至 37%的 $a = 6$;28%至 32%的 $a = 8$;14%至 20%的 $a = 10$;8%至 13%的 $a = 12$;以及 3%至 6%的 $a = 14$ 。将所述产物以按重量计 0.03%的量加入到半光乳胶漆和高光乳胶漆中,并且使用测试方法 2 测定抗粘连性。结果示于表 10 中。将该实施例的产物按重量计以 0.1%的量加入到半光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 5 测定开放时间延长,所得数据示于表 13A 中。

[0191] 比较实施例 C

[0192] 采用实施例 7 的步骤,但是使用作为含氟化合物的式为 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$ (其中 a 的范围为 6 至 14,并且主要为 6、8 和 10)的全氟烷基乙醇混合物。典型的混合物如下:27%至 37%的 $a = 6$;28%至 32%的 $a = 8$;14%至 20%的 $a = 10$;8%至 13%的 $a = 12$;以及 3%至 6%的 $a = 14$ 。将所述产物以按重量计 0.03%的量加入到半光乳胶漆和高光乳胶漆中,并且使用测试方法 2 测定抗粘连性。结果示于表 10 中。将该实施例的产物按重量计以 0.1%的量加入到半光乳胶漆和无光乳胶漆中。使用测试方法 5 测定开放时间延长,所得数据示于表 13A 中。

[0193] 表 9:表面张力(达因/厘米)

[0194]

实施例 *	0.000%	0.001%	0.005%	0.010%	0.050%	0.100%	0.200%	0.500%
1	72.7	51.0	32.3	25.6	15.7	15.6	15.6	15.6
4	74.7	50.8	34.5	29.1	21.1	20.8	19.8	18.3
7	74.9	39.7	28.4	22.5	20.5	20.2	19.6	18.8
2	75.5	55.9	42.1	36.4	25.9	19.0	15.5	15.4
5	74.6	63.7	50.5	44.4	26.7	15.8	16.3	15.7
8	73.3	50.0	40.0	33.7	23.0	19.2	17.4	17.5

[0195] * 将实施例按涂料中添加剂固体的重量计添加到去离子水中。

[0196] * 标准偏差 < 1 达因 / 厘米

[0197] * 温度为 25°C

[0198] 去离子水的正常表面张力为 72 达因 / 厘米 (以 0.000% 示于表 9 中)。当以规定的比率添加每个实施例时,每个水溶液的表面张力被显著减小。更高的含量获得更好的性能。依照这些测试的结果,从所测试的本发明的所有实施例观察到了优良的表面张力减小。

[0199] 表 10 :半光乳胶漆中的抗粘连性

[0200]

实施例 *	粘连等级 **	氟 (微克 /g)
对照物	0.7	5
4	9.0	165
7	9.0	137
1	9.0	134
5	8.0	154
8	9.0	126
2	9.0	123
6	6.7	70
9	6.0	119
3	7.3	54
比较实施例 B	5.0	153
比较实施例 C	5.7	155

[0201] * 将实施例按涂料中添加剂固体的重量计 0.03% 的量添加到涂料中。

[0202] **3 个平行测定的平均值

[0203] 表 10 中的数据表明与比较实施例 B 和 C 相比从本发明的实施例获得了优良的抗粘连性。

[0204] 表 11 :半光乳胶漆中的前进接触角

[0205]

实施例 *	十六烷
对照物	28.07
1	76.13
4	75.10
7	77.03
2	76.80
5	77.20
8	77.23
3	73.47

6	72.93
9	72.20

[0206] * 将实施例按涂料中添加剂固体的重量计 0.03% 的量添加到涂料中。

[0207] 表 12 : 高光乳胶漆中的前进接触角

[0208]

实施例 *	十六烷
对照物	5.3
1	60.7
4	68.0
7	63.7
2	54.5
5	61.3
8	52.2
3	30.5
6	36.0
9	24.9

[0209] * 将实施例按涂料中添加剂固体的重量计 0.03% 的量添加到涂料中。

[0210] 表 11 和 12 中的数据显示与对照物相比, 本发明所有实施例的优良增加的十六烷接触角。前进十六烷接触角的增加与改善的拒油性相符合。

[0211] 表 13A : 半光胶乳开放时间延长

[0212]

实施例	开放时间延长 (分钟)	延长百分比 (%)	氟 (ppm)
1	4.0	12.9%	435
2	8.0	21.1%	395
3	14.0	25.0%	168
4	4.0	13.3%	538
5	10.0	22.7%	502
6	16.0	25.8%	222
7	5.0	18.5%	445
8	12.0	24.0%	408
9	18.0	26.5%	385
比较实施例 B	3	8.1%	498
比较实施例 C	3	8.8%	505

[0213] * 将实施例按涂料中添加剂固体的重量计 0.1% 的量添加到涂料中。

[0214] 表 13B : 无光胶乳的开放时间延长

[0215]

实施例	开放时间延长 (分钟)	延长百分比 (%)	氟 (ppm)
1	3.0	14.3%	435
4	2.0	8.7%	538

[0216] * 将实施例按涂料中添加剂固体的重量计以 0.1% 添加到涂料中。

[0217] 表 13A 和 13B 中的数据表明, 与不加本发明的实施例的同样的涂料相比, 向常规的涂料中添加本发明的实施例增加了开放时间延长。实施例 1 至 9 优于比较实施例 B 和 C。与比较实施例 B 和 C 相比, 包含较低含量氟的实施例 1 至 9 还提供了优良的开放时间延长, 因此证明了增加的氟效率。