(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101932661 B
(45)授权公告日 2014.05.14

(21)申请号 200880126116.2

(22)申请日 2008.12.05

(30)优先权数据
61/005,667 2007.12.05 US
12/328,122 2008.12.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2010.08.03

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2008/085612 2008.12.05

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2009/076179 EN 2009.06.18

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州

(72)发明人 G·O·布朗 A·H-J·赫尔措格

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 王伦伟 李炳爱

(51)Int.Cl.
C09C 1/30(2006.01)
C09C 1/36(2006.01)
C09C 1/40(2006.01)
C09C 3/12(2006.01)

(56)对比文件
US 2006/0222815 A1,2006.10.05,说明书第[0001]-[0035]段,实施例1、2,权利要求1-5.
CN 1682388 A,2005.10.12,说明书第3页第2段至第13页第1段.
EP 1055718 A1,2000.11.29,说明书第[0001]-[0098]段,实施例1,2.
US 5739369 A,1998.04.14,说明书第1栏第8行至第9栏第48行,实施例1-7.
JP 特许3109482 B2,2000.11.13,摘要.

审查员 史巍

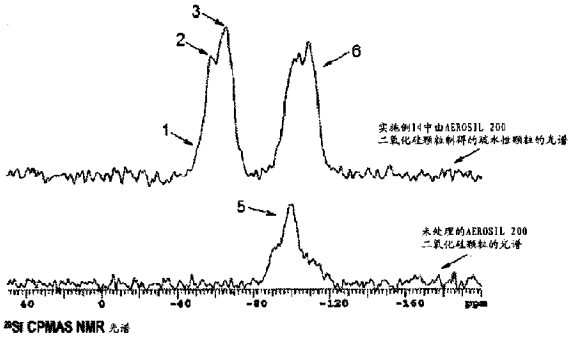
权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

用氟代烷基硅烷疏水化的无机颗粒

(57)摘要

已使用用氟硅烷疏水化的无机颗粒来赋予疏水性以及疏油性。本发明的疏水性无机颗粒包含得自氟硅烷的残基,其中所述硅原子首先与二价有机连接基键合,所述二价有机连接基继而与全氟烷基键合。已发现,掺入前述二价有机连接基可改善所得疏水性无机颗粒赋予疏水性以及疏油性的能力。



CN 101932661 B

1. 表面改性的无机氧化物颗粒，所述无机氧化物颗粒包含M的氧化物，其中M独立地选自硅、钛、锌、锆、锰、铝、以及它们的组合；至少一种所述颗粒具有与至少一个由式(1)表示的氟硅烷基团共价键合的表面：

$(L^1)_d(L^2)_cSi-(CH_2)_n-(Z^1)_a-[C(X^1)]_x-(Z^2)_1-Q^1-R_f$ (1)

其中

L^1 代表与M共价键合的氧；并且每个 L^2 独立地选自H、C_1-C_2 烷基和OH；d和c为整数，使得：$d \geqslant 1$，$c \geqslant 0$，$d+c = 3$；

每个n独立地为1至12的整数；

a、x和1为选定的整数，使得由 $-(Z^1)_a-[C(X^1)]_x-(Z^2)_1-$ 表示的式1的部分进一步表示下列部分中的至少一个：

i) 第一部分，其中 $a = 1$，$x = 1$，并且 $1 = 1$；和

ii) 第二部分，其中 $a = 1$，$x = 0$，并且 $1 = 0$；

R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基，前提条件是：i) 所述全氟烷基中的一个氟原子任选被氢替代，和/或ii) 所述全氟烷基任选被至少一个氧、亚甲基或亚乙基间插；

Q^1 选自任选被至少一个二价有机基团间插的 C_2-C_{12} 亚烃基；

X^1 选自O或S；

进一步限定所述第一部分，其中选择 Z^1 和 Z^2，使得：

a) Z^1 为 -NH-，并且 Z^2 选自 -NH-、$-[HC(COOH)(R^1)]CH-S-$、和 $-(R^1)CH-[HC(COOH)]-S-$；和

b) 每个 R^1 独立地选自氢、苯基或任选被 $-C_6H_5$ 封端的一价 C_1-C_8 烷基；和

进一步限定所述第二部分，其中：

a) Z^1 为 $-N[-Q^3(R_f)]-$；并且

b) Q^1 和 Q^3 独立地选自 C_2-C_{12} 亚烃基，所述亚烃基被至少一个 -C(O)-O- 或 -O-C(O)- 间插，并且任选还被至少一个二价有机基团间插。

2. 权利要求1的颗粒，其中由式(1)表示的所述氟硅烷基团为脲或硫脲氟硅烷基团，使得在式(1)中：

$a = 1$，$x = 1$，并且 $1 = 1$；

Z^1 为 -NH-，并且 Z^2 为 -NH-；

所述脲或硫脲氟硅烷基团进一步由下式表示：

$(L^1)_d(L^2)_cSi-(CH_2)_n-NH-C(X^1)-NH-Q^1-R_f$

其中：

X^1 为O以形成脲氟硅烷基团，或 X^1 为S以形成硫脲氟硅烷基团；并且

Q^1 独立地选自任选被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、$-S(O)_2-$、和 -O-C(O)-NH-。

3. 权利要求2的颗粒，其中 R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基，并且 Q^1 独立地选自被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、$-S(O)_2-$、和 -O-C(O)-NH-。

4. 权利要求2的颗粒，其中 R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基，前提条件是：i) 所述全氟烷基中的一个氟原子被氢替代，和/或ii) 所述全氟烷基被至少一个氧、亚甲基或亚乙基间插。

5. 权利要求1的颗粒，所述颗粒还包括至少一种具有与硫醚琥珀酰胺酸氟硅烷基团共

价键合的表面的颗粒，使得在式（1）中：

$a=1$，$x=1$，并且 $l=1$；

Z^1 为 -NH-，并且 Z^2 为 $-[HC(COOH)(R^1)]CH-S-$ 或

$-(R^1)CH-[HC(COOH)]-S-$；

X^1 为 O；并且 Q^1 为 $-(CH_2)_2-$

所述硫醚琥珀酰胺酸基团进一步由下式表示：

$(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-[HC(COOH)(R^1)]CR^1-(CH_2)_m-S-(CH_2)_2-R_f$， 或 $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-(R^1)CH-[CR^1(COOH)]-(CH_2)_m-S-(CH_2)_2-R_f$

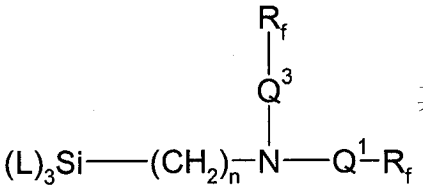
其中 m 为 1 或 0；其中每个 R^1 独立地选自甲基或氢；并且 L 独立地选自可水解或不可水解的一价基团。

6. 权利要求 1 的颗粒，所述颗粒还包括至少一种具有与叔胺氟硅烷基团共价键合的表面的颗粒，使得在式（1）中：

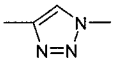
$a=1$，$x=0$，并且 $l=0$；并且

Z^1 为 $-N[-Q^3-(R_f)]-$；

所述叔胺氟硅烷基团进一步由下式表示：



其中

Q^1 和 Q^3 独立地选自 C_2-C_{12} 亚烃基，所述亚烃基被至少一个 -C(O)-O- 间插并且还任选被至少一个二价部分间插，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、$-S(O)_2-$、$-N(R^1)-C(O)-$、$-C(O)-N(R^1)-$、$-(R^1)N-S(O)_2-$、和  ；并且 L 独立地选自可水解或不可水解的一价基团。

用氟代烷基硅烷疏水化的无机颗粒

[0001] 发明背景

[0002] 用氟硅烷疏水化的无机颗粒已用于赋予疏水性以及疏油性，如由 Oles 等人提交的美国专利申请 US2006/0222815 所示，所述文献提出，通过将氟硅烷共价键合（即接枝）到无机颗粒（例如二氧化硅）表面上制得此类疏水颗粒。Oles 等人所用的氟硅烷由具有四个键的硅原子构成，其中三个键是连接可水解基团的直接键，所述可水解基团能够与无机颗粒表面反应，从而将氟硅烷共价键合到颗粒上。余下的键是由硅原子连接到全氟烷基的直接键。

[0003] 尽管 Oles 等人取得了进展，但是仍期望发现具有改善的赋予疏水性以及疏油性的能力的疏水性无机颗粒。

[0004] 附图简述

[0005] 图 1 是根据本发明获得的由二氧化硅颗粒 (AEROSIL 200) 制得的疏水性颗粒的简图。

[0006] 图 2 是对下列颗粒的固态 ^{29}Si NMR 交叉极化魔角旋转分析 (CPMAS) 获得的光谱：1) 根据本发明获得的由二氧化硅颗粒 (AEROSIL 200) 制得的疏水性颗粒；和 2) 未处理的二氧化硅颗粒 (AEROSIL 200)。

[0007] 发明概述

[0008] 先前已知的疏水性无机颗粒包含来自氟硅烷的残基，其中硅原子与全氟烷基直接键合，而本发明的疏水性无机颗粒包含来自氟硅烷的残基，其中硅原子首先与二价有机连接基键合，所述二价有机连接基继而与全氟烷基键合。已发现，掺入前述二价有机连接基可改善所得疏水性无机颗粒赋予疏水性以及疏油性的能力。

[0009] 本发明涉及表面改性的无机颗粒（还被称为疏水性无机颗粒），所述颗粒可通过将氟硅烷共价接枝到它们表面上的方法制得，从而向所述颗粒赋予疏水性和 / 或疏油性。本发明所用的氟硅烷具有二价有机连接基，所述连接基将其硅原子连接到富含氟的基团如全氟烷基上。用于前述共价接枝方法中的氟硅烷描述于 2008 年 11 月 26 日提交的美国专利申请 12/323,593 中，由此将所述文献以引用方式并入。

[0010] 具体地讲，所述表面改性的无机氧化物颗粒包含 M 的氧化物，其中 M 独立地选自 Si、Ti、Zn、Zr、Mn、Al、以及它们的组合；至少一种所述颗粒具有与至少一个由式 (1) 表示的氟硅烷基团共价键合的表面：

[0011] $(L^1)_d(L^2)_cSi-(CH_2)_n-(Z^1)_a-[C(X^1)]_x-(Z^2)_l-Q^1-R_f$

[0012] 其中：

[0013] L^1 代表与 M 共价键合的氧；并且每个 L^2 独立地选自 H、C_1-C_2 烷基和 OH；d 和 c 为整数，使得：$d \geqslant 1$，$c \geqslant 0$，$d+c = 3$；

[0014] 每个 n 独立地为 1 至 12 的整数；

[0015] a、x 和 l 为选定的整数，使得由 $-(Z^1)_a-[C(X^1)]_x-(Z^2)_l-$ 表示的式 1 的部分可进一步表示下列部分中的至少一个：

[0016] i) 第一部分，其中 $a = 1$，$x = 1$，并且 $l = 1$；和

[0017] ii) 第二部分，其中 a = 1，x = 0，并且 l = 0；

[0018] R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基，前提条件是：i) 所述全氟烷基中的一个氟原子可任选被氢取代，和 / 或 ii) 所述全氟烷基可任选被至少一个氧、亚甲基或亚乙基间插；Q 选自任选被至少一个二价有机基团间插的 C_2-C_{12} 亚烃基；

[0019] Q^1 选自任选被至少一个二价有机基团间插的 C_2-C_{12} 亚烃基；

[0020] X^1 选自 O 或 S；

[0021] 进一步限定所述第一部分，其中选择 Z^1 和 Z^2，使得：

[0022] a) Z^1 为 -NH-，并且 Z^2 选自 -NH-、-O-、-S-、-NH-S(O)$_2$-、

[0023] -N[C(O)H]-、-[HC(COOH)(R^1)]CH-S-、和 -(R^1)CH-[HC(COOH)]-S-；

[0024] b) 作为另外一种选择，Z^2 为 -NH-，并且 Z^1 选自 -O- 和 -S-；

[0025] c) 每个 R^1 独立地选自氢、苯基或任选被 -C_6H_5 封端的一价 C_1-C_8 烷基，优选 H 或 CH_3；

[0026] 进一步限定所述第二部分，其中：

[0027] a) Z^1 为 -N[-Q^3-(R_f)]-；并且

[0028] b) Q^1 和 Q^3 独立地选自 C_2-C_{12} 亚烃基，所述亚烃基被至少一个 -C(O)-O- 或 -O-C(O)- 间插，并且任选还被至少一个二价有机基团间插。

[0029] 除非本文另外指明，本文所用的 L^1、L^2、d、c、n、Z^1、X^1、Z^2、Q^1、Q^3、R^1 和 R_f 的定义与上文式 1 中所述的定义完全相同。

[0030] 在一个优选的实施方案中，表面改性的无机氧化物颗粒包括至少一种具有与脲或硫脲氟硅烷基团共价键合的表面的颗粒，使得在式 (1) 中：

[0031] a = 1，x = 1，并且 l = 1；

[0032] Z^1 为 -NH-，并且 Z^2 为 -NH-；

[0033] 所述脲或硫脲氟硅烷基团由下式表示：

[0034] $(L^1)_d(L^2)_cSi-(CH_2)_n-NH-C(X^1)-NH-Q^1-R_f$

[0035] 其中：

[0036] X^1 为 O 以形成脲氟硅烷基团，或 X^1 为 S 以形成硫脲氟硅烷基团；并且

[0037] Q^1 独立地选自任选被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、-S(O)$_2$-、和 -O-C(O)-NH-。

[0038] 在另一个优选的实施方案中，表面改性的无机氧化物颗粒包括至少一种具有与脲或硫脲氟硅烷基团共价键合的表面的颗粒，使得 R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基，并且 Q^1 独立地选自被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、-S(O)$_2$-、和 -O-C(O)-NH-。

[0039] 在另一个优选的实施方案中，表面改性的无机氧化物颗粒包括至少一种具有与脲或硫脲氟硅烷基团共价键合的表面的颗粒，使得 R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基，前提条件是：i) 所述全氟烷基中的一个氟原子被氢取代，和 / 或 ii) 所述全氟烷基被至少一个氧、亚甲基或亚乙基间插；Q 选自任选被至少一个二价有机基团间插的 C_2-C_{12} 亚烃基。

[0040] 在另一个优选的实施方案中，表面改性的无机氧化物颗粒包括至少一种具有与氨基甲酸酯氟硅烷共价键合的表面的颗粒，使得在式 (1) 中：

[0041] Z^1 为 -NH- 并且 Z^2 为 -O-，或 Z^1 为 -O- 并且 Z^2 为 -NH-；并且

[0042] X^1 为 O；

[0043] 所述颗粒具有与由下式表示的异氰酸酯衍生的氨基甲酸酯氟硅烷基团共价键合的表面：

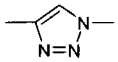
[0044] $(L^1)_d(L^2)_cSi-(CH_2)_n-NH-C(O)-O-Q^1-R_f$，或

[0045] $(L^1)_d(L^2)_cSi-(CH_2)_n-O-C(O)-NH-Q^1-R_f$

[0046] 其中：

[0047] Q^1 为被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基，所述二价部分选自 -NH-C(O)-NH-、-NH-C(S)-NH-、-S-、-S(O)-、$-S(O)_2-$、$-(R^1)N-S(O)_2-$、

[0048]



。

[0049] 在另一个优选的实施方案中，表面改性的无机氧化物颗粒包括至少一种具有与氨基甲酸酯氟硅烷基团共价键合的表面的颗粒，使得 R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基，并且 Q^1 独立地选自被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、$-S(O)_2-$、和 -O-C(O)-NH-。

[0050] 在另一个优选的实施方案中，表面改性的无机氧化物颗粒包括至少一种具有与氨基甲酸酯氟硅烷基团共价键合的表面的颗粒，使得 R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基，前提条件是：i) 所述全氟烷基中的一个氟原子被氢取代，和 / 或 ii) 所述全氟烷基被至少一个氧、亚甲基或亚乙基间插；Q 选自任选被至少一个二价有机基团间插的 C_2-C_{12} 亚烃基。

[0051] 在另一个优选的实施方案中，表面改性的无机氧化物颗粒包括至少一种具有与硫代氨基甲酸酯氟硅烷基团共价键合的表面的颗粒，使得在式 (1) 中：

[0052] Z^1 为 -NH- 并且 Z^2 为 -S-，或 Z^1 为 -S- 并且 Z^2 为 -NH-；并且

[0053] X^1 为 O；

[0054] 所述硫代氨基甲酸酯氟硅烷基团由下式表示：

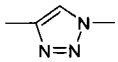
[0055] $(L^1)_d(L^2)_cSi-(CH_2)_n-NH-C(O)-S-Q^1-R_f$，或

[0056] $(L^1)_d(L^2)_cSi-(CH_2)_n-S-C(O)-NH-Q^1-R_f$

[0057] 其中：

[0058] Q^1 独立地选自任选被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、$-S(O)_2-$、$-N(R^1)-C(O)-$、$-C(O)-N(R^1)-$、$-(R^1)N-S(O)_2-$、和

[0059]



。

[0060] 在另一个优选的实施方案中，表面改性的无机氧化物颗粒包括至少一种具有与硫代氨基甲酸酯氟硅烷基团共价键合的表面的颗粒，使得 R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基，并且 Q^1 独立地选自被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、$-S(O)_2-$、和 -O-C(O)-NH-。

[0061] 在另一个优选的实施方案中，表面改性的无机氧化物颗粒包括至少一种具有与硫代氨基甲酸酯氟硅烷基团共价键合的表面的颗粒，使得 R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基，前提条件是：i) 所述全氟烷基中的一个氟原子被氢取代，和 / 或 ii) 所述全氟烷基被至少一个氧、亚甲基或亚乙基间插；Q 选自任选被至少一个二价有机基团间插的 C_2-C_{12} 亚烃基。

[0062] 在另一个优选的实施方案中，表面改性的无机氧化物颗粒包括至少一种具有与N-磺基脲氟硅烷基团共价键合的表面的颗粒，使得在式(1)中：

[0063] Z^1 为 -NH-，并且 Z^2 为 $-NH-S(O)_2-$；并且

[0064] X^1 为 O；

[0065] 所述N-磺基脲氟硅烷基团由下式表示：

[0066] $(L^1)_d(L^2)_cSi-(CH_2)_n-NH-C(O)-NH-S(O)_2-Q^1-R_f$

[0067] 其中：

[0068] Q^1 独立地选自未被间插的 C_2-C_{12} 亚烃基。

[0069] 在另一个优选的实施方案中，表面改性的无机氧化物颗粒包括至少一种具有与N-甲酰基脲氟硅烷基团共价键合的表面的颗粒，使得在式(1)中：

[0070] a = 1，x = 1，并且 l = 1；并且

[0071] Z^1 为 -NH-，并且 Z^2 为 $-N[C(O)H]-$；

[0072] 所述N-甲酰基脲基团由下式表示：

[0073] $(L^1)_d(L^2)_cSi-(CH_2)_n-NH-C(X^1)-N[C(O)H]-Q^1-R_f$

[0074] 其中：

[0075] Q^1 独立地选自被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基，所述二价部分选自 -S- 和 -NH-。

[0076] 在另一个优选的实施方案中，表面改性的无机氧化物颗粒包括至少一种具有与硫醚琥珀酰胺酸氟硅烷基团共价键合的表面的颗粒，使得在式(1)中：

[0077] a = 1，x = 1，并且 l = 1；

[0078] Z^1 为 -NH-，并且 Z^2 为 $-[HC(COOH)(R^1)]CH-S-$ 或

[0079] $-(R^1)CH-[HC(COOH)]-S-$；

[0080] X^1 为 O；并且 Q^1 为 $-(CH_2)_2-$

[0081] 所述硫醚琥珀酰胺酸基团由下式表示：

[0082] $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-[HC(COOH)(R^1)]CR^1-(CH_2)_m-S-(CH_2)_2-R_f$，或

[0083] $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-(R^1)CH-[CR^1(COOH)]-(CH_2)_m-S-(CH_2)_2-R_f$

[0084] 其中 m 为 1 或 0；其中每个 R^1 独立地选自甲基或氢，优选 H。

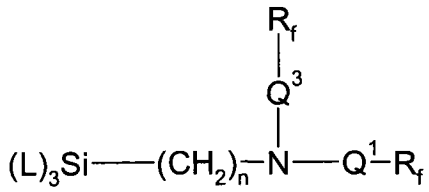
[0085] 在另一个优选的实施方案中，表面改性的无机氧化物颗粒包括至少一种具有与叔胺氟硅烷基团共价键合的表面的颗粒，使得在式(1)中：

[0086] a = 1，x = 0，并且 l = 0；并且

[0087] Z^1 为 $-N[-Q^3-(R_f)]-$；

[0088] 所述叔胺氟硅烷基团由下式表示：

[0089]

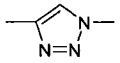


[0090] 其中

[0091] Q^1 和 Q_3 独立地选自 C_2-C_{12} 亚烃基，所述亚烃基被至少一个 -C(O)-O- 间插并且还任

选被至少一个二价部分间插，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、$-S(O)_2-$、$-N(R^1)-C(O)-$、$-C(O)-N(R^1)-$、$-(R^1)N-S(O)_2-$、和

[0092]



。

[0093] 发明详述

[0094] 本发明的疏水性无机颗粒可通过将氟硅烷共价接枝到它们表面上来制得以向它们赋予疏水性和疏油性。用于本发明中的氟硅烷具有二价有机连接基，所述连接基将硅原子连接到富含氟的基团如全氟烷基上。可用于本发明中的氟硅烷具有至少一个可水解基团，所述基团与无机颗粒表面反应，从而在氟硅烷和无机颗粒间生成共价键。可用于本发明中的氟硅烷还被称为氟代烷基硅烷，其被进一步描述于 2008 年 11 月 26 日提交的美国专利申请 12/323,593 中，由此将所述文献以引用方式并入。

[0095] 本发明的疏水性无机颗粒可如下制得：将无机颗粒分散于非极性溶剂（例如甲苯）中，并且向此分散体中加入所需氟硅烷。然后将所述分散体在高温（例如 80℃至 100℃）下加热约 8 至 10 小时。接着使所述分散体冷却至环境温度（约 20℃）。然后将分散体放置于离心机中，滗析溶剂，并且用新鲜的溶剂洗涤所得无机颗粒。优选进行至少两次洗涤。然后将洗过的无机颗粒在高温（约 100℃至 110℃）烘箱中干燥。所得干燥无机颗粒为本发明的最终产物。然而，可将所得干燥无机颗粒再分散于非极性溶剂（例如甲苯）中，并且通过重复此段描述的整个过程，将额外的氟硅烷加入到此分散体中。

[0096] 前段中制备疏水性无机颗粒的方法是优选的，并且被称为“趋同”方法。作为另外一种选择，本发明的某些疏水性无机颗粒还可经由“趋异”方法制得，其中“官能化无机颗粒”可如下制得：使未处理的无机颗粒与第一前体反应，其中所述第一前体包含与至少一个末端可水解基团键合的硅原子，所述可水解基团与无机颗粒表面反应，从而在所述第一前体和所述无机颗粒间形成共价键。所述第一前体还包含末端反应性基团（例如胺或衍生自胺的异氰酸酯或衍生自胺的异硫氰酸酯），从而形成具有“锚定单元”的官能化无机颗粒，所述锚定单元包含末端反应性基团。然后使这些官能化无机颗粒与第二前体反应，其中所述第二前体包含能够与“锚定单元”的末端反应基团反应的相应反应性基团（例如末端胺、异氰酸酯、异硫氰酸酯、乙烯基、磺酰氯或磺酰胺）。所述第二前体在本文中还被称为术语“封端剂”。可用第一前体和第二前体组合的实例是，其中所述第一前体包含末端胺基，而所述第二前体包含末端异氰酸酯、异硫氰酸酯、乙烯基、磺酰氯或磺酰胺。

[0097] 可用于本发明的无机颗粒包括在其表面上具有反应性基团的任何无机颗粒，其中此基团能够与本发明氟硅烷（或其前体）的可水解基团反应，从而在无机颗粒和氟硅烷（或其前体）间形成共价键。尤其可用的无机颗粒是氧化物，如硅、钛、锌、锆、锰和铝的氧化物。

[0098] 如前所述，优选“趋同”方法来制备本发明的疏水性无机颗粒。可用于趋同方法中的氟硅烷由下式表示

[0099] $(L)_3-Si-(CH_2)_n-(Z^1)_a-[C(X^1)]_x-(Z^2)_1-Q^1-R_f$ 式 2

[0100] 其中：

[0101] 每个 n 独立地为 1 至 12 的整数；

[0102] a、x 和 1 为选定的整数，使得由 $-(Z^1)_a-[C(X^1)]_x-(Z^2)_1-$ 表示的式 2 的部分可进一

步表示下列部分中的至少一个：

[0103] i) 第一部分，其中 a = 1，x = 1，并且 l = 1；和

[0104] ii) 第二部分，其中 a = 1，x = 0，并且 l = 0；

[0105] L 独立地选自可水解或不可水解的一价基团

[0106] R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基，前提条件是：i) 所述全氟烷基中的一个氟原子可任选被氢取代，和 / 或 ii) 所述全氟烷基可任选被至少一个氧、亚甲基或亚乙基间插；Q 选自任选被至少一个二价有机基团间插的 C_2-C_{12} 亚烃基；

[0107] Q^1 选自任选被至少一个二价有机基团间插的 C_2-C_{12} 亚烃基；

[0108] X^1 选自 O 或 S；

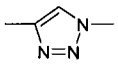
[0109] 进一步限定所述第一部分，其中选择 Z^1 和 Z^2，使得：

[0110] a) Z^1 为 -NH-，并且 Z^2 选自 -NH-、-O-、-S-、-NH-S(O)$_2$-、-N[C(O)H]-、-[HC(COOH)(R^1)]CH-S-、和 -(R^1)CH-[HC(COOH)]-S-；

[0111] b) 作为另外一种选择，Z^2 为 -NH-，并且 Z^1 选自 -O- 和 -S-；

[0112] c) 当 Z^1 或 Z^2 为 O 时，Q^1 被至少一个二价部分间插，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、-S(O)$_2$-、-NR^1-S(O)$_2$-、-N(CH)$_3$S(O)$_2$-；和

[0113]



[0114] d) 每个 R^1 独立地选自氢、苯基或任选被 -C_6H_5 封端的一价 C_1-C_8 烷基，优选 H 或 CH_3；

[0115] 进一步限定所述第二部分，其中：

[0116] a) Z^1 为 -N(-Q^3-R_f；并且

[0117] b) Q^1 和 Q^3 独立地选自 C_2-C_{12} 亚烃基，所述亚烃基被至少一个确 -C(O)-O- 或 -O-C(O)- 间插，并且任选还被至少一个二价有机基团间插。

[0118] 优选的式 2 氟硅烷是异氰酸酯衍生的氟硅烷，其为脲或硫脲氟硅烷，其中：

[0119] Z^1 和 Z^2 均为 -NH-；

[0120] 所述脲或硫脲由下式表示：

[0121] (L)$_3$Si-(CH$_2$)$_n$-NH-C(X^1)-NH-Q^1-R_f

[0122] 其中：

[0123] X^1 为 O 以形成脲氟硅烷，或 X^1 为 S 以形成硫脲氟硅烷；并且

[0124] Q^1 独立地选自任选被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、-S(O)$_2$-、和 -O-C(O)-NH-。

[0125] 优选的脲或硫脲氟硅烷为其中 R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基并且 Q^1 独立地选自被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基的脲或硫脲氟硅烷，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、-S(O)$_2$-、和 -O-C(O)-NH-。

[0126] 优选的脲或硫脲氟硅烷为其中 R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基的脲或硫脲氟硅烷，前提条件是：i) 所述全氟烷基中的一个氟原子被氢取代，和 / 或 ii) 所述全氟烷基被至少一个氧、亚甲基或亚乙基间插；Q 选自任选被至少一个二价有机基团间插的 C_2-C_{12} 亚烃基。

[0127] 另一种优选的异氰酸酯衍生的式 2 氟硅烷为氨基甲酸酯氟硅烷，其中：

[0128] Z^1 为 -NH- 并且 Z^2 为 -O-，或 Z^1 为 -O- 并且 Z^2 为 -NH-；并且

[0129] X^1 为 O；

[0130] 所述氨基甲酸酯由下式表示：

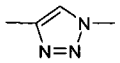
[0131] $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-O-Q^1-R_f$，或

[0132] $(L)_3Si-(CH_2)_n-O-C(O)-NH-Q^1-R_f$

[0133] 其中：

[0134] Q^1 为被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基，所述二价部分选自 -NH-C(O)-NH-、-NH-C(S)-NH-、-S-、-S(O)-、$-S(O)_2-$、$-(R^1)N-S(O)_2-$、

[0135]



。

[0136] 优选的氨基甲酸酯氟硅烷是其中 R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基并且 Q^1 独立地选自被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基的氨基甲酸酯氟硅烷，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、$-S(O)_2-$、和 -O-C(O)-NH-。

[0137] 优选的氨基甲酸酯氟硅烷为其中 R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基的氨基甲酸酯氟硅烷，前提条件是：i) 所述全氟烷基中的一个氟原子被氢取代，和 / 或 ii) 所述全氟烷基被至少一个氧、亚甲基或亚乙基间插；Q 选自任选被至少一个二价有机基团间插的 C_2-C_{12} 亚烃基。

[0138] 另一种优选的异氰酸酯衍生的式 2 氟硅烷为硫代氨基甲酸酯氟硅烷，其中：

[0139] Z^1 为 -NH- 并且 Z^2 为 -S-，或 Z^1 为 -S- 并且 Z^2 为 -NH-；并且

[0140] X^1 为 O；

[0141] 所述氨基甲酸酯由下式表示：

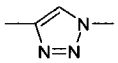
[0142] $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-S-Q^1-R_f$，或

[0143] $(L)_3Si-(CH_2)_n-S-C(O)-NH-Q^1-R_f$

[0144] 其中：

[0145] Q^1 独立地选自任选被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、$-S(O)_2-$、$-N(R^1)-C(O)-$、$-C(O)-N(R^1)-$、$-(R^1)N-S(O)_2-$、和

[0146]



。

[0147] 优选的硫代氨基甲酸酯氟硅烷是其中 R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基并且 Q^1 独立地选自被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基的硫代氨基甲酸酯氟硅烷，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、$-S(O)_2-$、和 -O-C(O)-NH-。

[0148] 优选的硫代氨基甲酸酯氟硅烷为其中 R_f 选自 C_2-C_{12} 全氟烷基的硫代氨基甲酸酯氟硅烷，前提条件是：i) 所述全氟烷基中的一个氟原子被氢取代，和 / 或 ii) 所述全氟烷基被至少一个氧、亚甲基或亚乙基间插；Q 选自任选被至少一个二价有机基团间插的 C_2-C_{12} 亚烃基。

[0149] 另一种优选的异氰酸酯衍生的式 2 的氟硅烷为 N- 磺基脲氟硅烷，其中：

[0150] Z^1 为 -NH-，并且 Z^2 为 $-NH-S(O)_2-$；并且

[0151] X^1 为 O；

[0152] 所述 N- 磺基脲由下式表示：

[0153] $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-NH-S(O)_2-Q^1-R_f$

[0154] 其中：

[0155] Q^1 独立地选自未被间插的 C_2-C_{12} 亚烃基。

[0156] 另一种优选的异氰酸酯衍生的式 2 的氟硅烷是 N- 甲酰基脲氟硅烷，其中：

[0157] a = 1，x = 1，并且 l = 1；并且

[0158] Z^1 为 -NH-，并且 Z^2 为 -N[C(O)H]-；

[0159] 所述 N- 甲酰基脲由下式表示：

[0160] $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(X^1)-N[C(O)H]-Q^1-R_f$

[0161] 其中：

[0162] Q^1 独立地选自被至少一个二价部分间插的 C_2-C_{12} 亚烃基，所述二价部分选 -S- 和 -NH-。

[0163] 另一种优选的式 2 氟硅烷为硫醚琥珀酰胺酸氟硅烷，其中：

[0164] a = 1，x = 1，并且 l = 1；

[0165] Z^1 为 -NH-，并且 Z^2 为 $-[HC(COOH)(R^1)]CH-S-$ 或 $-(R^1)CH-[HC(COOH)]-S-$；

[0166] X^1 为 O；并且 Q^1 为 $-(CH_2)_2-$

[0167] 所述硫醚琥珀酰胺酸由下式表示：

[0168] $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-[HC(COOH)(R^1)]CR^1-(CH_2)_m-S-(CH_2)_2-R_f$，或

[0169] $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-(R^1)CH-[CR^1(COOH)]-(CH_2)_m-S-(CH_2)_2-R_f$

[0170] 其中 m 为 1 或 0，优选为 0，其中每个 R^1 独立地选自甲基或氢，优选 H。

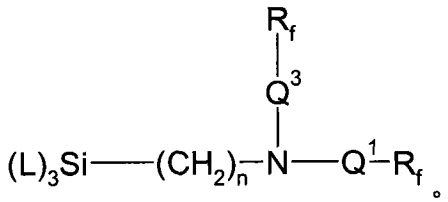
[0171] 另一种优选的式 2 的氟硅烷为叔胺氟硅烷，其中：

[0172] a = 1，x = 0，并且 l = 0；并且

[0173] Z^1 为 $-N[-Q^3-(R_f)]-$；

[0174] 所述叔胺由下式表示：

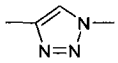
[0175]



。

[0176] Q^1 和 Q^3 独立地选自 C_2-C_{12} 亚烃基，所述亚烃基被至少一个 -C(O)-O- 间插并且还任选被至少一个二价部分间插，所述二价部分选自 -S-、-S(O)-、$-S(O)_2-$、$-N(R^1)-C(O)-$、$-C(O)-N(R^1)-$、$-(R^1)N-S(O)_2-$、和

[0177]



。

实施例

[0178] 使用下文实施例中指定的下列无机颗粒。

[0179] 表 1

[0180]

无机氧化物名称	无机氧化物的描述
SiO_2 #1	二氧化硅具有约 12nm 的原生粒度，可以商品名 AEROSIL 200 得自 Degussa AG（现为 Evonik Degussa Industries AG）。
ZnO #1	氧化锌纳米粉末具有约 50 至 70nm 的原生粒度，得自 Sigma-Aldrich Corporation
$TiSiO_4$ #1	二氧化硅涂覆的氧化钛纳米粉末具有约 100nm 的原生粒度，得自 Sigma-Aldrich Corporation。
SiO_2 #2	二氧化硅具有约 7nm 的原生粒度，可以商品名 AEROSIL 300 得自 Degussa AG（现为 Evonik Degussa Industries AG）。
SiO_2 #3	二氧化硅具有约 20nm 的原生粒度，可以商品名 AEROSIL 90 得自 Degussa AG（现为 Evonik Degussa Industries AG）。
SiO_2 #4	二氧化硅具有约 40nm 的原生粒度，可以商品名 OX50 得自 Degussa AG（现为 Evonik Degussa Industries AG）。
SiO_2 #5	二氧化硅具有约 11000nm 的平均粒度，可以商品名 SPHERICEL 110P8 得自 Potters Industries Inc.
SiO_2 #6	二氧化硅具有约 7000nm 的平均粒度，可以商品名 SPHERIGLASS 5000 得自 Potters Industries Inc.

[0181] 使用下文实施例中指定的下列氟硅烷。

[0182] 表 2

[0183]

氟硅烷名称	氟硅烷的描述
FS#A	$(CH_3O)_3Si-(CH_2)_2-(CF_2)_5-CF_3$
FS#B	$(CH_3O)_3Si-(CH_2)_2-(CF_2)_7-CF_3$
FS#C	$(CH_3O)_3Si-(CH_2)_3-C_6F_5$
FS#1	$(CH_3O)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(O)-NH-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-(CF_2)_5-CF_3$

[0184] 趋同氟硅烷单接枝法

[0185] 整个实施例中使用的术语“趋同氟硅烷单接枝法”是指下列方法：将约 125g 选定的无机氧化物放入到配备机械搅拌器并且在氮气氛下的 3 升圆底烧瓶中。将搅拌的混合物在约 50℃下加热约 2 小时，以获得均匀的分散体。然后将 25g 选定的氟化硅烷快速加入到搅拌的混合物中，然后用氮气鼓泡 30 分钟。接着在氮气氛下，将反应混合物温度升至 75℃，并且搅拌约 15 小时。在规定的此反应期限之后，将反应混合物冷却，并且以 3000rpm 的速率分份离心约 2 分钟。滗析过量的烃溶剂，并且用乙醇将剩余的氟接枝的热解法无机氧化物产物洗涤 3 次，并且离心，之后在 110℃的真空炉中干燥约 12 小时。

[0186] 趋同氟硅烷双接枝法

[0187] 整个实施例中使用的术语“趋同氟硅烷双接枝法”是指与“趋同氟硅烷单接枝法”相同并且具有下列附加步骤的方法。将趋同氟硅烷双接枝法后获得的约 125g 无机氧化物

产物放入到配备机械搅拌器并且在氮气氛下的3升圆底烧瓶中。将搅拌的混合物在约50℃下加热约2小时，以获得均匀的分散体。然后将用于趋同氟硅烷单接枝法中的25g相同氟化硅烷快速加入到搅拌的混合物中，然后用氮气鼓泡30分钟。接着在氮气氛下，将反应混合物温度升至75℃，并且搅拌约15小时。在规定的反应期限之后，将反应混合物冷却，并且以3000rpm的速率分份离心约2分钟。滗析过量的烃溶剂，并且用乙醇将剩余的氟双接枝的热解法无机氧化物产物洗涤3次，并且离心，之后在110℃的真空炉中干燥约12小时。

[0188] 薄膜浇铸法

[0189] 整个实施例中使用的术语“薄膜浇铸法”是指下列方法。将约5重量%的选定疏水性无机颗粒或未处理的无机颗粒分散于异丙醇中。通过将三层此溶液浇铸到干净的载玻片上来制得薄膜，其中在每次浇铸后使所述载玻片在60℃下干燥约10分钟，从而在载玻片上形成均匀的颗粒涂层。

[0190] 前进式水接触角测量法（“H_2O Adv.”）

[0191] 术语“前进式水接触角”或“H_2O Adv.”是指使用Ramé-Hart 200型标准自动化测角器实施的测量结果，所述测角器采用DROP图像标准软件并且配备具有250μL注射器的自动化分配体系，具有受照样品台组合件。使用双面胶带将样本粘合在载玻片上。通过接口与计算机屏幕相连的测角器具有连接照相机的一体化接目镜，所述照相机具有水平轴线指示器和可调节的旋转正交线和角度标尺，这二者均可独立地由单独的游标尺调节。使用前仔细地用醇清洁所用的注射器，并且使其完全干燥。

[0192] 在进行接触角测量之前，将载玻片上的样本固定夹紧，并且调节垂直的游标尺以使接目镜的水平线（轴）与样本水平面重合对齐，并且相对于接目镜定位样品台的水平位置，以在样本界面上看到测试流体液滴界面区域的一侧。

[0193] 为测量测试流体在样本上的接触角，使用配备不锈钢针头和微米传动螺杆以排出校准量的测试流体（为去离子水）的小注射器将约一滴测试流体分配到样本上。

[0194] 在经由样本台调节使样本水平后，经由200型中的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。作为另外一种选择，在分配测试流体后，根据接目镜成像，立即调节可旋转游标尺，以调节正交线与正交位，即可旋转正交线和固定水平线的交叉点与测试流体液滴和样本的边缘重合，然后调节正交线角度（旋转）以与测试液滴表面边缘的切线重合。然后由角度标尺读取接触角，其等同于正切角。

[0195] 在液滴加入到表面上之后测定接触角。

[0196] 后退式水接触角测量法（“H_2O Rec.”）

[0197] 术语“后退式水接触角”或“H_2O Rec.”是指与上文所述的前进式水接触角测量法相同的测量结果，不同的是在液滴从表面上部分取离后测量接触角。

[0198] 前进式油接触角测量法（“$C_{16}H_{12}$ Adv.”）

[0199] 术语“前进式油接触角”或“$C_{16}H_{12}$ Adv.”是指与上文所述的前进式水接触角测量法相同的测量结果，不同的是使用十六烷而不是水作为测试液体。

[0200] 后退式油接触角测量法（“$C_{16}H_{12}$ Rec.”）

[0201] 术语“后退式油接触角”或“$C_{16}H_{12}$ Rec.”是指与上文所述的前进式油接触角测量法相同的测量结果，不同的是在液滴从表面上部分取离后测量接触角。

[0202] 接触角的评定

[0203] 前进式和/或后退式水接触角量度越高，表明拒水性越高，而水接触角量度越低，表明拒水性越低。水接触角不可测定的情况表明润湿和非常差的拒水性。前进式和/或后退式油接触角量度越高，表明拒油性越高，而油接触角量度越低，表明拒油性越低。油接触角不可测定的情况表明润湿和非常差的拒油性。在前进式水接触角和后退式水接触角大于约150度并且滞后度（前进式水接触角和后退式水接触角间的差值）小于约10度的情况下，认为表面是“超疏水的”。在前进式油接触角和后退式油接触角大于约150度并且滞后度（前进式油接触角和后退式油接触角间的差值）小于约10度的情况下，认为表面是“超疏油的”。认为超疏水并且超疏油的表面是“超双疏性的”。

[0204] 氟重量百分比测量法

[0205] 由Wickbold Torch方法测定任何指定疏水性颗粒中的氟百分比，并且示于下表标记为“%F”的栏中。

[0206] 来处理的对照实施例

[0207] 使用薄膜浇铸法，分别由SiO_2#1、ZnO#1、$TiSiO_4$#1、SiO_2#2、SiO_2#3、SiO_2#4、SiO_2#5、SiO_2#6制得八种薄膜。对此八种薄膜中的每一种，测定水接触角和油接触角（前进式和后退式）。在所有八种情况下，不可测得水接触角和油接触角，这表明润湿和非常差的拒水性和拒油性。

[0208] 比较实施例A

[0209] 实施趋同氟硅烷单接枝法，其中选定的无机氧化物为SiO_2#1，并且选定的氟硅烷为FS#A，获得疏水性颗粒。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表3中。

[0210] 比较实施例B

[0211] 实施趋同氟硅烷单接枝法，其中选定的无机氧化物为SiO_2#1，并且选定的氟硅烷为FS#B。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表3中。

[0212] 比较实施例C

[0213] 实施趋同氟硅烷单接枝法，其中选定的无机氧化物为SiO_2#1，并且选定的氟硅烷为FS#C。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表3中。

[0214] 实施例1

[0215] 实施趋同氟硅烷单接枝法，其中选定的无机氧化物为SiO_2#1，并且选定的氟硅烷为FS#1。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表3中。

[0216] 实施例2

[0217] 实施趋同氟硅烷单接枝法，其中选定的无机氧化物为ZnO#1，并且选定的氟硅烷为FS#1。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表3中。

[0218] 实施例3

[0219] 实施趋同氟硅烷单接枝法，其中选定的无机氧化物为$TiSiO_4$#1，并且选定的氟硅烷为FS#1。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角

测量，并且示于表 3 中。

[0220] 比较实施例 D

[0221] 实施趋同氟硅烷双接枝法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#1，并且选定的氟硅烷为 FS#A，获得疏水性颗粒。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 3 中。

[0222] 比较实施例 E

[0223] 实施趋同氟硅烷双接枝法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#1，并且选定的氟硅烷为 FS#B。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 3 中。

[0224] 比较实施例 F

[0225] 实施趋同氟硅烷双接枝法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#1，并且选定的氟硅烷为 FS#C。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 3 中。

[0226] 实施例 4

[0227] 实施趋同氟硅烷双接枝法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#1，并且选定的氟硅烷为 FS#1。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 3 中。

[0228] 实施例 5

[0229] 实施趋同氟硅烷双接枝法，其中选定的无机氧化物为 ZnO#1，并且选定的氟硅烷为 FS#1。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 3 中。

[0230] 实施例 6

[0231] 实施趋同氟硅烷双接枝法，其中选定的无机氧化物为 $TiSiO_4$#1，并且选定的氟硅烷为 FS#1。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 3 中。

[0232] 表 3

[0233]

实施例		无机氧化物颗粒	% F	氟硅烷	接触角量度（°）			
					H_2O Adv.	H_2O Rec.	$C_{16}H_{12}$ Adv.	$C_{16}H_{12}$ Rec.
单接枝法	A	SiO_2 #1	4.49	FS #A	145	126	*	*
	B	SiO_2 #1	6.71	FS #B	159	156	*	*
	C	SiO_2 #1	2.87	FS #C	149	129	*	*
	1	SiO_2 #1	13.6	FS #1	81	80	105	92
	2	ZnO #1	3.09	FS #1	124	107	80	62
	3	$TiSiO_4$ #1	18.0	FS #1	160	157	*	*
双接枝法	D	SiO_2 #1	5.51	FS #A	153	149	*	*
	E	SiO_2 #1	12.8	FS #B	158	155	*	*
	4	SiO_2 #1	22.1	FS #1	160	158	155	150

[0234]

	5	ZnO #1	5.75	FS #1	161	161	98	72
	6	$TiSiO_4$ #1	11.2	FS #1	161	161	154	149

[0235] *表示由于润湿而无法测定接触角

[0236] 根据上表3，比较实施例A至E中所用的氟硅烷为其中硅原子与全氟烷基直接键合的氟硅烷。相比之下，实施例1至6中所用的氟硅烷为其中硅原子首先与二价有机连接基键合，所述二价有机连接基继而与全氟烷基键合的氟硅烷，所述二价有机连接基由 $-NH-C(O)-NH-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$ 表示。通过比较实施例1与比较实施例A至C的接触角量度可以看出，不掺入二价有机连接基仅能够获得充分的拒水性，但是不可能还获得充分的拒油性。实施例1中掺入的二价有机连接基致使获得充分的拒水性以及充分的拒油性。即使在实施双接枝法如比较实施例D至E的情况下，不掺入二价有机连接基也仅能够获得充分的拒水性，但是不可能还获得充分的拒油性。表3还示出，与单接枝法相比，双接枝法改善了拒油性，这可通过比较实施例1与实施例4；实施例2与实施例5；以及实施例3与实施例6来证实。

[0237] 趋异合成－单官能化法

[0238] 整个实施例中使用的术语“单官能化法”是指下列方法。将约125g选定的无机氧化物放入到配备机械搅拌器并且在氮气氛下的3升圆底烧瓶中。将搅拌的混合物在约50℃下加热约2小时，以获得均匀的分散体。然后将25g第一前体 $(CH_3O)_3Si-(CH_2)_3-NH_2$（可以商品名AMMO从Degussa AG商购获得）快速加入到搅拌的混合物中，然后用氮气鼓泡30分钟。接着将反应混合物温度升至75℃，并且搅拌约15小时。在规定的反应期限之后，将反应混合物冷却，并且以3000rpm的速率分份离心约2分钟。滗析过量的烃溶剂，并且用乙醇将剩余的氟接枝的热解法无机氧化物产物洗涤3次，并且离心，之后在110℃的真空炉中干燥约12小时。所有上述步骤均在氮气氛下进行。

[0239] 趋异合成－双官能化法

[0240] 整个实施例中使用的术语“双官能化法”是指与“单官能化法”相同并且具有下列附加步骤的方法。将单官能化法后获得的约125g无机氧化物产物放入到配备机械搅拌器并且在氮气氛下的3升圆底烧瓶中。将搅拌的混合物在约50℃下加热约2小时，以获得均匀的分散体。然后将25g第一前体 $(CH_3O)_3Si-(CH_2)_3-NH_2$（可以商品名AMMO从Degussa AG商购获得）快速加入到搅拌的混合物中，然后用氮气鼓泡30分钟。接着将反应混合物温度升至75℃，并且搅拌约15小时。在规定的反应期限之后，将反应混合物冷却，并且以3000rpm的速率分份离心约2分钟。滗析过量的烃溶剂，并且用乙醇将剩余的氟双接枝的热解法无机氧化物产物洗涤3次，并且离心，之后在110℃的真空炉中干燥约12小时。所有上述步骤均在氮气氛下进行。

[0241] 比较实施例F

[0242] 实施单官能化法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#2，获得处理过的颗粒。使用这些处理过的颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表4中。

[0243] 比较实施例G

[0244] 实施单官能化法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#1，获得处理过的颗粒。使用这些处理过的颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 4 中。

[0245] 比较实施例 H

[0246] 实施单官能化法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#3，获得处理过的颗粒。使用这些处理过的颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 4 中。

[0247] 比较实施例 I

[0248] 实施单官能化法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#4，获得处理过的颗粒。使用这些处理过的颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 4 中。

[0249] 比较实施例 J

[0250] 实施单官能化法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#5，获得处理过的颗粒。使用这些处理过的颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 4 中。

[0251] 比较实施例 K

[0252] 实施双官能化法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#6，获得处理过的颗粒。使用这些处理过的颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 4 中。

[0253] 比较实施例 L

[0254] 实施双官能化法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#1，获得处理过的颗粒。使用这些处理过的颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 4 中。

[0255] 表 4

[0256]

实施例	无机氧化物颗粒	% F	接触角量度（°）			
			H_2O Adv.	H_2O Rec.	$C_{16}H_{12}$ Adv.	$C_{16}H_{12}$ Rec.
F	SiO_2 #2	0	26	25	*	*
G	SiO_2 #1	0	27	23	17	11
H	SiO_2 #3	0	*	*	*	*
I	SiO_2 #4	0	*	*	*	*
J	SiO_2 #5	0	40	14	36	21
K	SiO_2 #6	0	*	*	*	*
L	SiO_2 #1	0	4	*	*	*

[0257] * 表示由于润湿而无法测定接触角

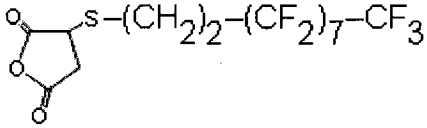
[0258] 根据上表 4，示出单官能法或双官能法不能获得充分的拒水性或拒油性。

[0259] 封端步骤

[0260] 整个实施例中使用的术语“封端步骤”是指下列方法。在惰性环境中，使单官能法

或双官能法后获得的无机颗粒在甲苯溶剂中与选定的“封端剂”反应。当封端剂为琥珀酸酐

[0261]

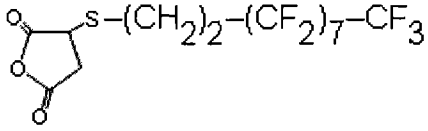


[0262] 时，所述封端剂在甲苯中合成出来并且立即与单官能法后或双官能法后获得的无机颗粒反应。按照 US4171282 中的指导实施琥珀酸酐的合成，由此将所述文献以引用方式并入。

[0263] 实施例 7

[0264] 实施单官能化法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#2，获得处理过的颗粒。使这些处理过的颗粒经历封端步骤，其中选定的封端剂为

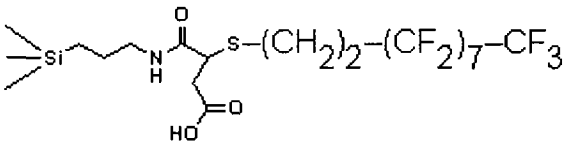
[0265]



，

[0266] 从而制得疏水性颗粒。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 5 中。这些疏水性颗粒上的所得氟硅烷残基为

[0267]



。

[0268] 符号“ ”代表硅的三根共价键，其中至少一个与所述颗粒表面键合。

[0269] 实施例 8

[0270] 重复实施例 7，不同的是，选定的无机氧化物为 SiO_2#1。

[0271] 实施例 9

[0272] 重复实施例 7，不同的是，选定的无机氧化物为 SiO_2#3。

[0273] 实施例 10

[0274] 重复实施例 7，不同的是，选定的无机氧化物为 SiO_2#4。

[0275] 实施例 11

[0276] 重复实施例 7，不同的是，选定的无机氧化物为 SiO_2#5。

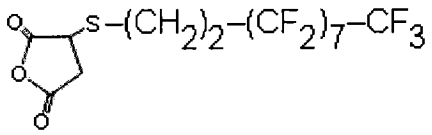
[0277] 实施例 12

[0278] 重复实施例 7，不同的是，选定的无机氧化物为 SiO_2#6。

[0279] 实施例 13

[0280] 实施双官能化法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#6，获得处理过的颗粒。使这些处理过的颗粒经历封端步骤，其中选定的封端剂为

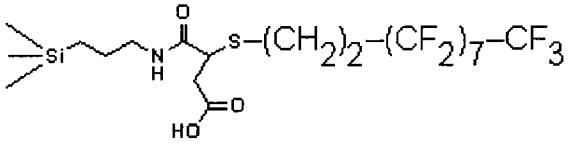
[0281]



,

[0282] 从而制得疏水性颗粒。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 5 中。这些疏水性颗粒上的所得氟硅烷残基为

[0283]



。

[0284] 符号“ ”代表硅的三根共价键，其中至少一个与所述颗粒表面键合。

[0285] 实施例 14

[0286] 重复实施例 13，不同的是，选定的无机氧化物为 SiO_2#1。

[0287] 表 5

[0288]

实施例	无机氧化物颗粒	% F	接触角量度（°）			
			H_2O Adv.	H_2O Rec.	$C_{16}H_{12}$ Adv.	$C_{16}H_{12}$ Rec.
7	SiO_2 #2	10.7	158	155	*	*
8	SiO_2 #1	13.5	159	159	140	126
9	SiO_2 #3	6.23	159	157	34	16
10	SiO_2 #4	1.66	148	122	*	*
11	SiO_2 #5	0.72	*	*	47	35
12	SiO_2 #6	0.15	58	52	74	55
13	SiO_2 #2	13.2	160	160	*	*
14	SiO_2 #1	16.6	156	148	139	121

[0289] * 表示由于润湿而无法测定接触角

[0290] 实施例 15

[0291] 实施单官能化法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#2，获得处理过的颗粒。使这些处理过的颗粒经历封端步骤，其中选定的封端剂为 $Cl-S(O)_2-(CH_2)_2-(CF_2)_5-CF_3$，从而制得疏水性颗粒，所述颗粒具有氟硅烷残基$\hat{I}Si-(CH_2)_3-NH-S(O)_2-(CH_2)_2-(CF_2)_5-CF_3$。符号“$\hat{I}$”代表硅的三根共价键，其中至少一个与所述颗粒表面键合。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 6 中。

[0292] 实施例 16

[0293] 重复实施例 15，不同的是选定的无机氧化物为 SiO_2#1。

[0294] 实施例 17

[0295] 实施双官能化法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#6，获得处理过的颗粒。使这些处理过的颗粒经历封端步骤，其中选定的封端剂为 $Cl-S(O)_2-(CH_2)_2-(CF_2)_5-CF_3$，从而制得疏水性颗粒，所述颗粒具有氟硅烷残基$\hat{I}Si-(CH_2)_3-NH-S(O)_2-(CH_2)_2-(CF_2)_5-CF_3$。符号“$\hat{I}$”代表硅的三根共价键，其中至少一个与所述颗粒表面键合。使用这些疏水性颗粒，由薄膜浇

铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 6 中。

[0296] 实施例 18

[0297] 重复实施例 17，不同的是选定的无机氧化物为 SiO_2#1。

[0298] 表 6

[0299]

实施例	无机氧化物颗粒	% F	接触角量度（°）			
			H_2O Adv.	H_2O Rec.	$C_{16}H_{12}$ Adv.	$C_{16}H_{12}$ Rec.
15	SiO_2 #2	11.3	149	140	*	*
16	SiO_2 #1	12.9	150	148	132	126
17	SiO_2 #2	12.4	145	139	*	*
18	SiO_2 #1	10.6	147	146	147	144

[0300] *表示由于润湿而无法测定接触角

[0301] 实施例 19

[0302] 实施双官能化法，其中选定的无机氧化物为 SiO_2#1，获得处理过的颗粒。使这些处理过的颗粒经历封端步骤，其中选定的封端剂为 $CH_2=CH_2-C(O)-O-(CH_2)_2-(CF_2)_5-CF_3$，从而制得疏水性颗粒，所述颗粒具有氟硅烷残基 $\hat{I}Si-(CH_2)_3-N[(CH_2)_2-C(O)-O-(CH_2)_2-(CF_2)_5-CF_3]_2$。符号“$\hat{I}$”代表硅的三根共价键，其中至少一个与所述颗粒表面键合。使用第二前体双接枝法后获得的疏水性颗粒，通过薄膜浇铸法制得薄膜样本。对该薄膜样本实施接触角测量，并且示于表 7 中。

[0303] 表 7

[0304]

实施例	无机氧化物颗粒	% F	接触角量度（°）			
			H_2O Adv.	H_2O Rec.	$C_{16}H_{12}$ Adv.	$C_{16}H_{12}$ Rec.
15	SiO_2 #1	18.9	154	151	129	116

[0305] *表示由于润湿而无法测定接触角

[0306] 实施例 14 的 NMR 分析

[0307] 使实施例 14 中获得的由 SiO_2#1(AEROSIL 200) 二氧化硅颗粒制得的疏水性颗粒经历固态 ^{29}Si NMR 交叉极化魔角旋转分析 (CPMAS)，获得示于图 2 中的光谱。图 2 中还示出，使用相同 ^{29}Si NMR CPMAS 分析的未处理 SiO_2#1(AEROSIL 200) 二氧化硅颗粒的光谱。

[0308] 图 1 是实施例 14 中获得的由 SiO_2#1(AEROSIL 200) 二氧化硅颗粒制得的疏水性颗粒的简图。参照图 1，氟硅烷残基中的硅原子由 A1、A2、B1、B2、C1 和 C2 示出。在图 1 所示的氟硅烷残基式中，L^2 代表 $-OCH_3$ 或 -OH。A1 和 A2 表示氟硅烷残基中通过一个氧原子与二氧化硅颗粒表面键合的硅原子。B1 和 B2 表示氟硅烷残基中通过两个氧原子与二氧化硅颗粒表面键合的硅原子。C1 和 C2 表示氟硅烷残基中通过三个氧原子与二氧化硅颗粒表面键合的硅原子。D1、D2、D3 和 D4 表示二氧化硅颗粒表面上不与氟硅烷残基键合的硅原子。

[0309] 参照图 2 和疏水性颗粒光谱，1 表示与图 1 中由 C1 和 C2 表示的氟硅烷残基硅原子相一致的信号。参照图 2 和疏水性颗粒光谱，2 表示与图 1 中由 B1 和 B2 表示的氟硅烷残基硅原子相一致的信号。参照图 2 和疏水性颗粒光谱，3 表示与图 1 中由 A1 和 A2 表示的氟硅

烷残基硅原子相一致的信号。参照图 2 和疏水性颗粒光谱，6 表示与图 1 中由 D1、D2、D3 和 D4 表示的二氧化硅颗粒表面上不与氟硅烷残基键合的硅原子相一致的信号。

[0310] 参照图 2 和未处理颗粒光谱，5 表示与图 1 中由 D1、D2、D3 和 D4 表示的二氧化硅颗粒表面上不与氟硅烷残基键合的硅原子相一致的信号。参照图 2 和未处理颗粒光谱，明显不存在与疏水性颗粒光谱中由 1、2 和 3 表示的那些相应的任何信号。

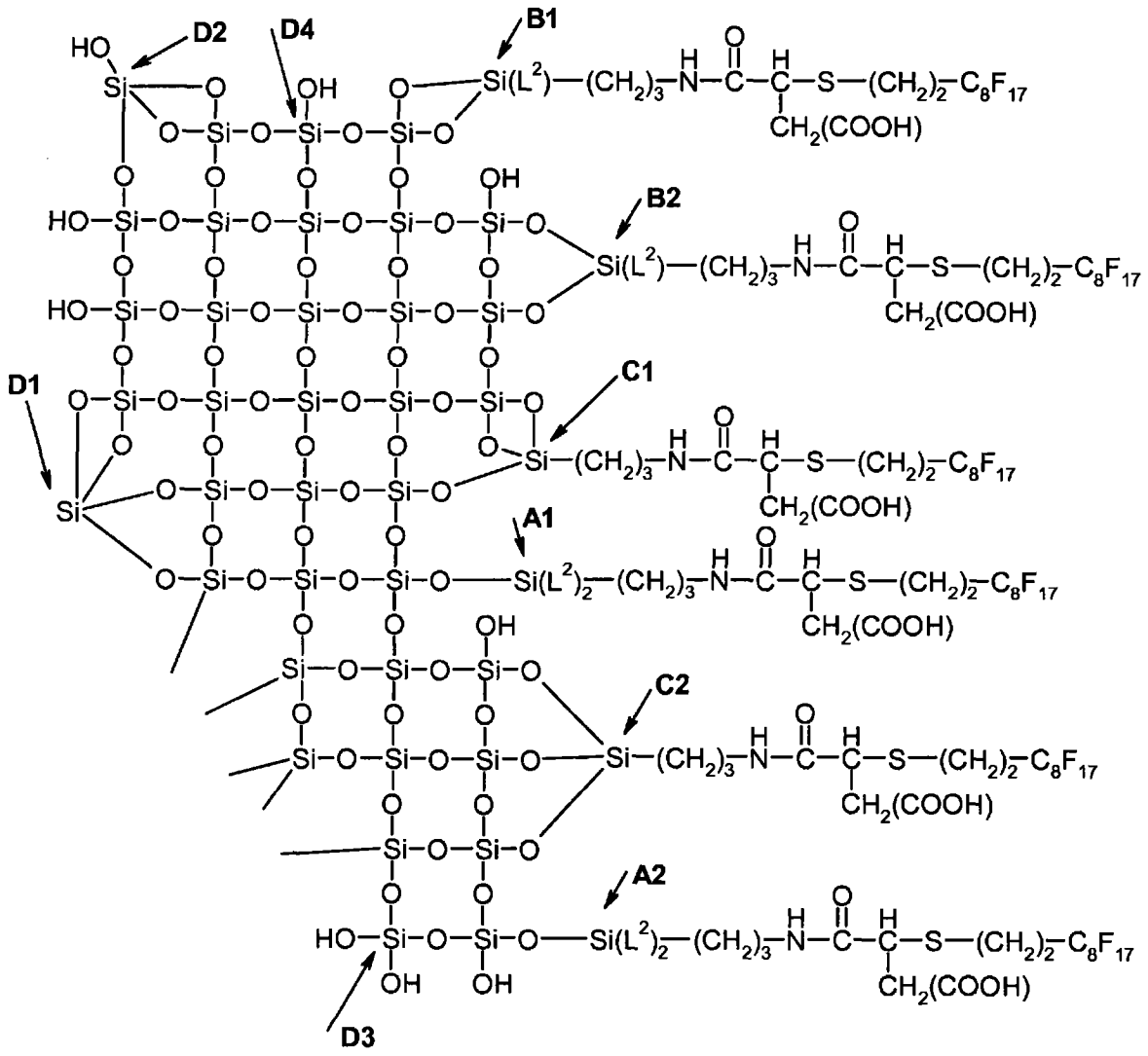


图 1

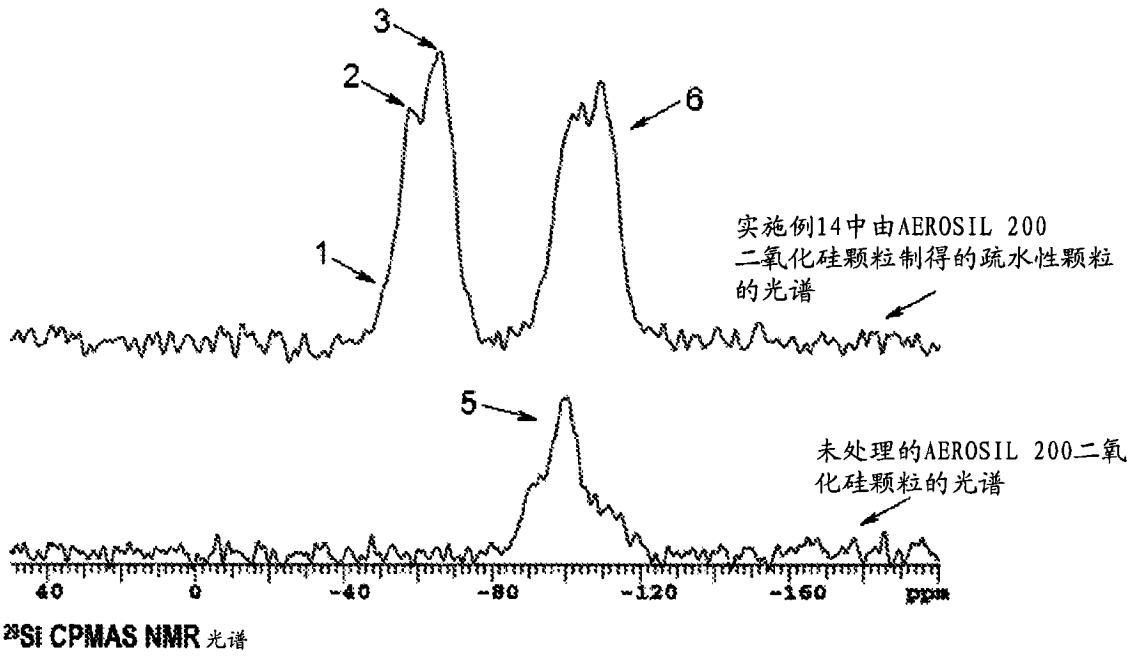

3
2
6
1
实施例14中由AEROSIL 200
二氧化硅颗粒制得的疏水性颗粒
的光谱
5
未处理的AEROSIL 200二氧
化硅颗粒的光谱
40
0
-40
-80
-120
-160
ppm
29Si CPMAS NMR 光谱

图 2