



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I887342 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：110103465

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 01 月 29 日

(51)Int. Cl. : C09D7/20 (2018.01)

C09K23/00 (2022.01)

C10M135/22 (2006.01)

C10M107/38 (2006.01)

C10M169/04 (2006.01)

(30)優先權：2020/01/29 美國

62/967,057

(71)申請人：美商 3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國(72)發明人：奇瑞恩 傑森 麥克 KEHREN, JASON MICHAEL (US)；隆德伯格 大衛 約翰
LUNDBERG, DAVID JOHN (US)；裘 再明 QIU, ZAI-MING (US)；可斯特洛
麥克 喬治 COSTELLO, MICHAEL GEORGE (US)；布林斯其 麥克 約翰
BULINSKI, MICHAEL JOHN (US)；孟泰爾 亞歷山大 莫內 MONTEIL,
ALEXANDRE RENE (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 202104178A

US 3476811A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

沉積組成物及其製造及使用方法

(57)摘要

一種沉積組成物包括溶劑，該溶劑包含由下列通式(I)表示之氫氟硫醚化合物：

Rf-S-Rh (I)

其中 Rf 係具有 2 至 9 個碳原子之氟化或全氟化基團且可選地包括一或多個鏈中雜原子或氯原子，且 Rh 係具有 1 至 3 個碳原子之非氟化烴基。沉積組成物進一步包括可溶於或可分散於該溶劑中之塗層材料。

A deposition composition includes a solvent comprising a hydrofluorothioether compound represented by the following general formula (I):

Rf-S-Rh (I)

where Rf is a fluorinated or perfluorinated group having 2-9 carbon atoms and optionally includes one or more catenated heteroatoms or chlorine atoms, and Rh is a non-fluorinated hydrocarbon group having 1-3 carbon atoms. The deposition composition further includes a coating material that is soluble or dispersible in said solvent.

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC分類：

【發明名稱】 沉積組成物及其製造及使用方法

DEPOSITION COMPOSITIONS AND METHODS OF
MAKING AND USING SAME

【中文】

一種沉積組成物包括溶劑，該溶劑包含由下列通式(I)表示之氫氟
硫醚化合物：



其中 Rf 係具有 2 至 9 個碳原子之氟化或全氟化基團且可選地包括一或多個鏈中雜原子或氯原子，且 Rh 係具有 1 至 3 個碳原子之非氟化烴基。
沉積組成物進一步包括可溶於或可分散於該溶劑中之塗層材料。

【英文】

A deposition composition includes a solvent comprising a hydrofluorothioether compound represented by the following general formula (I):



where Rf is a fluorinated or perfluorinated group having 2-9 carbon atoms and optionally includes one or more catenated heteroatoms or

chlorine atoms, and Rh is a non-fluorinated hydrocarbon group having 1-3 carbon atoms. The deposition composition further includes a coating material that is soluble or dispersible in said solvent.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 沉積組成物及其製造及使用方法

DEPOSITION COMPOSITIONS AND METHODS OF
MAKING AND USING SAME

【技術領域】

【0001】 本揭露關於沉積溶劑或載體溶劑溶液及使用其塗佈基材之方法。

【先前技術】

【0002】 各種沉積溶劑或載體溶劑溶液係描述於例如美國專利第 7,691,282 號、第 6,403,149 號、及第 5,049,410 號。

【發明內容】

【圖式簡單說明】

【實施方式】

【0003】 在沉積溶劑或載體溶劑應用中，溶質係溶解、乳化、懸浮、或以其他方式設置於溶劑中以形成溶液。接著將溶液施加至基材，之後蒸發或以其他方式移除溶劑，從而在基材上留下溶質（例如，呈薄膜或塗層之形式）。將溶液施加至基材可使用許多種技術進行，包括浸漬或排洩(drain)塗佈、旋轉塗佈、噴灑塗佈、或卷對卷塗佈。用於這些應用及技術之溶劑需要平衡包括下列之性質：

- 對於所沉積材料/溶質之溶解度
- 潤濕待塗佈基材之能力-溶劑及溶液之低表面張力及低黏度

- 自基材完全蒸發-不會留下溶劑殘餘物
- 材料相容性-溶劑需要與溶質、基材、及用於溶液製備及沉積程序中之材料相容
- 穩定性-溶劑需要在溶液製備及使用條件下是穩定的
- 安全性-溶劑應是無毒性/低毒性且不可燃的
- 環境友善-溶劑應具有短的大氣壽命、低全球暖化潛勢(GWP)、及無臭氧耗竭潛勢(ODP)

【0004】 溶劑摻合物在一些情況下可以是一個選項，在這些情況中溶劑（一般係氟化溶劑）具有用於沉積之所欲性質但對於溶質缺乏足夠的溶解度。在此類情況下，溶劑可與對於溶質具有較高親和力之有機溶劑摻合，但該有機溶劑本身不具有所欲之沉積溶劑性質。這些共溶劑之一些實例包括醇類，包括異丙醇及反-1,2-二氯乙烯。這些系統在一些情況下可具有功效，但此類溶劑摻合物具有數個缺點，包括：

- 在自然蒸發時溶液之組成會有所改變，從而影響性能性質，包括溶質之溶解度（例如，一個組分自混合物中自然蒸發將造成性質相對於溶液有所改變）、安全性、及所沉積溶質膜之品質（例如，如果溶劑摻合物之比例改變，則溶質於溶劑摻合物中之溶解度也會改變，這將會影響溶質被吸收至基材上的量）。
- 與（多種）所添加溶劑之潛在材料相容性問題
- 對於（多種）所添加溶劑之環境法規
- 對於其他非所欲溶質之溶解度增加

因此，針對廣泛各式溶質可符合以上所概述之性質要求平衡的單溶劑溶液是所欲的。

【0005】大致上，本申請案係關於某些氫氟硫醚(hydrofluorothioether)作為沉積溶劑或載體溶劑之用途。令人驚訝的是，已發現此類氫氟硫醚對於數種關鍵溶質具有強溶解度，包括全氟聚醚(PFPE)潤滑劑、聚矽氧、及氟聚合物，同時亦提供滿足大多數（若非全部）以上所概述之要求的性質平衡。這些溶劑之優異潤濕性質結合其等在單溶劑系統中之環境、物理、及安全性質，使其等對於在多種應用中使用而言係理想的。

【0006】如本文中所使用，「氟(fluoro-)」（例如，關於基團或部分，諸如在「氟伸烷基(fluoroalkylene)」或「氟烷基(fluoroalkyl)」或「氟碳化物(fluorocarbon)」之情況下）或「氟化(fluorinated)」意指部分氟化而有至少一個碳鍵結之氫原子。

【0007】如本文中所使用，「全氟(perfluoro-)」（例如，關於基團或部分，諸如在「全氟伸烷基(perfluoroalkylene)」或「全氟烷基(perfluoroalkyl)」或「全氟碳化物(perfluorocarbon)」情況下）或「全氟化(perfluorinated)」意指完全氟化以使得除了可能另有指示以外，否則沒有可用氟置換的碳鍵結之氫原子。

【0008】如本文中所使用，單數形式「一(a/an)」及「該(the)」皆包括複數個被指稱物(referents)，除非內文明確地另有指示。如本說明書及所附實施例中所使用者，用語「或(or)」通常是用來包括「及/或(and/or)」的意思，除非內文明確地另有指示。

【0009】 如本文中所使用者，以端點敘述之數字範圍包括所有歸於該範圍內的數字（例如，1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.8、4、及 5）。

【0010】 除非另有所指，否則本說明書及實施例中所有表達量或成分的所有數字、屬性之測量及等等，在所有情形中都應予以理解成以用語「約(about)」進行修飾。因此，除非另有相反指示，在前述說明書及隨附實施例清單所提出的數值參數，可依據所屬技術領域中具有通常知識者運用本揭露的教示而企圖獲得之所欲性質而有所變化。起碼，至少應鑑於有效位數的個數，並且藉由套用普通捨入技術，詮釋各數值參數，但意圖不在於限制所主張實施例範疇均等論之應用。

【0011】 在一些實施例中，本揭露係關於包括一或多種氫氟硫醚化合物及溶質（或以其他方式分散在氫氟硫醚中且意欲用於沉積至基材上的材料）之沉積組成物。

【0012】 在一些實施例中，合適的氫氟硫醚係由下列結構式(I)表示：

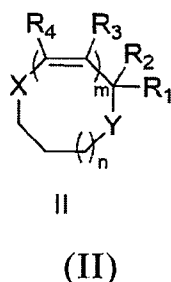


【0013】 在一些實施例中，Rf 係具有 2 至 9 個、2 至 6 個、2 至 5 個、或 2 至 4 個碳原子之部分氟化或全氟化基團，該部分氟化或全氟化基團係飽和或不飽和的、直鏈或支鏈的、非環狀或環狀的，且可選地包括一或多個鏈中雜原子、氯原子、或溴原子。在一些實施例中，Rf 係部分氟化的。在一些實施例中，Rf 具有不多於兩個氫原子。在一

些實施例中，Rf 係全氟化的。在一些實施例中，Rf 係具有 3 至 6 個碳原子之全氟化飽和支鏈基團。

【0014】 在一些實施例中，Rh 係具有 1 至 3 個或 1 至 2 個碳原子之非氟化烴基，該非氟化烴基係飽和或不飽和的、直鏈或支鏈的，且可選地包括一或多個鏈中雜原子。在一些實施例中，Rh 係 CH₃ 或 CH₃CH₂。在一些實施例中，Rh 係 CH₃。

【0015】 在一些實施例中，合適的氫氟硫醚係由下列結構式(II)表示：

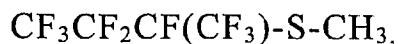
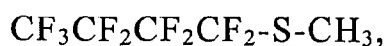
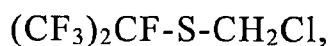
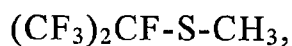
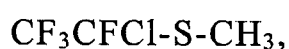
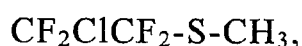
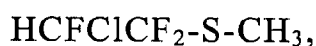
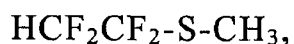
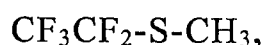


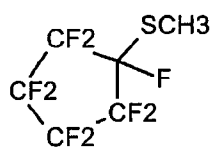
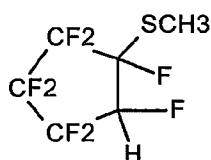
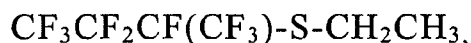
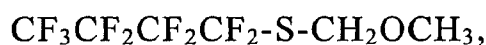
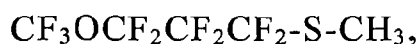
【0016】 在一些實施例中，n 係 0 或 1；m 係 0 或 1；X 係氧原子或硫原子，且 Y 係氧原子或硫原子，前提是 X 及 Y 不同時係氧原子；且 R₁、R₂、R₃、及 R₄ 獨立地係氟原子、或具有 1 至 4 個或 1 至 3 個碳原子之部分氟化或全氟化基團（其係飽和或不飽和的、直鏈或支鏈的、非環狀或環狀的），且可選地包括一或多個鏈中(catenated)雜原子、氯原子、或溴原子。在一些實施例中，至少一個 R₁、R₂、R₃、及 R₄ 係具有 1 至 4 個碳原子之部分氟化基團。在一些實施例中，R₁、R₂、R₃、及 R₄ 獨立地係氟原子或具有 1 至 4 個碳原子之全氟化基團。在一些實施例中，R₁、R₂、R₃、及 R₄ 皆不具有多於兩個氫原子。

【0017】 在一些實施例中，以上論述的鏈中雜原子中之任一者可係二級 O 雜原子，其中 O 係鍵結至兩個碳原子。在一些實施例中，以上論述的鏈中雜原子中之任一者可係三級 N 雜原子，其中 N 係鍵結至三個碳原子。

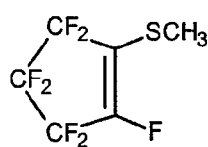
【0018】 在一些實施例中，根據 ASTM D-3278-96 e-1 測試方法（「藉由小量封杯設備測量之液體閃點(Flash Point of Liquids by Small Scale Closed Cup Apparatus)」），本揭露之氫氟硫醚化合物中的氟含量可足以使得該化合物不易燃。

【0019】 在各種實施例中，通式(I)之化合物的代表性實例包括下列：

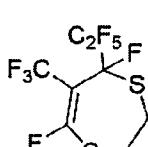
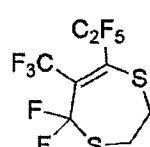
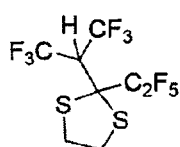
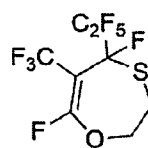
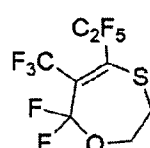
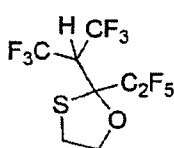
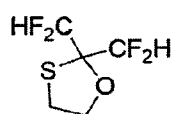
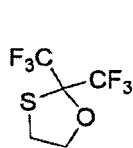




、及



【0020】 在各種實施例中，通式(II)之化合物的代表性實例包括下列：



【0021】 在一些實施例中，本揭露之氫氟硫醚可在單步驟程序中藉由下列反應來合成：i) UV 或熱條件下的含有二烷基硫化物或二烷基二硫化物的全氟烷基碘及鹼金屬烷烴硫醇鹽，如 US3816277 所揭示；或 ii)全氟烷基陰離子，其係由全氟烯烴及金屬氟化物(MF)或含有 Rh-SCN 之 Rf-I 或 Rf-Br 所產生，如 J. Org.Chem., 1981, 46 (9), 1938 中所揭示；在一些實施例中，本揭露之氫氟硫醚可藉由在 MF 之催化量下全氟化烯烴與硫之反應以兩步驟的程序所合成，以形成環狀二硫雜

環（如 J. Org.Chem., **1982**, 47 (2), 377 中所揭示），接著用合適的烷基化劑（例如，如 *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* **1989**, 6, 1380-3 中所揭示）進行烷基化。

【0022】 在一些實施例中，本揭露之氫氟硫醚可經由 US3749794 及/或 Russ.Chem.Bull., **1985**, 34, 1906 中所述之方法合成，其全文係以引用方式併入本文中。

【0023】 在一些實施例中，以組成物之總重量計，上述氫氟硫醚化合物中之一或多者可以至少 50 wt. %、至少 70 wt. %、至少 90 wt. %；至少 95 wt. %、或至少 99 wt. % 之量提供於沉積組成物中。在一些實施例中，沉積組成物亦可包括一或多種額外溶劑（例如，醚、烷烴、烯烴、全氟碳化物、全氟化三級胺、全氟醚、環烷烴、酯、酮、芳烴、矽氧烷、氫氯碳化物、氫氯氟碳化物、氫氟碳化物、及類似者、及其混合物）。此類共溶劑較佳地係至少部分氟化，且可經選擇以針對特定用途修飾或增強組成物之性質，且可以使所得組成物較佳地不具有閃點的比例（（多種）共溶劑對氫氟硫醚的比例）使用。例如，此類額外溶劑可存在於沉積組成物中，但以沉積組成物之總重量計，可以小於 10 wt. %、小於 5 wt. %、或小於 1 wt. % 之量存在。在一些實施例中，沉積組成物可基本上由一或多種上述氫氟硫醚化合物及一或多種溶質所組成。針對各應用，亦可將少量的可選組分添加至化合物中以針對特定用途賦予特定之所欲性質。可用的組成物可包含習知添加劑，諸如例如界面活性劑、著色劑、穩定劑、抗氧化劑、阻燃劑、及類似者、及其混合物。

【0024】 在一些實施例中，氫氟硫醚化合物可具有低環境衝擊。在此方面，本揭露之氫氟硫醚化合物可具有小於 500、300、200、100、50、10、或小於 1 之全球暖化潛勢(global warming potential, GWP)。如本文中所使用，GWP 係基於化合物結構之化合物全球暖化潛勢相對量值。化合物的 GWP 如政府間氣候變遷委員會(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)於 1990 年所定義及 2007 年更新，係計算為經指定積分時程(integration time horizon, ITH)由於釋出 1 公斤化合物造成的暖化相對於由於釋出 1 公斤 CO₂ 造成的暖化。

$$GWP_i(t') = \frac{\int_0^{ITH} a_i[C(t)]dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2}[C_{CO_2}(t)]dt} = \frac{\int_0^{ITH} a_i C_{0i} e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2}[C_{CO_2}(t)]dt}$$

【0025】 在此方程式中， a_i 為大氣中每單位質量化合物增加所對應之輻射強迫（由於此化合物之 IR 吸收所產生之穿透大氣之輻射通量變化）， C 為化合物之大氣濃度， τ 為化合物之大氣壽命， t 為時間，且 i 為所關注之化合物。通常接受之 ITH 為 100 年，代表短期作用（20 年）與長期作用（500 年或更久）之間的折衷。假定有機化合物 i 在大氣中之濃度符合準一級動力學（亦即指數衰減）。CO₂ 在此相同時間間隔內之濃度結合了針對大氣中 CO₂ 交換及移除之更複雜模型（伯恩碳循環模型(Bern carbon cycle model)）。

【0026】 在一些實施例中，本揭露之氫氟硫醚可具有零或接近零的臭氧破壞潛勢(ozone depletion potential, ODP)。

【0027】 在一些實施例中，氫氟硫醚提供優異的可潤濕性，包括低表面張力及低黏度。在一些實施例中，氫氟硫醚之表面張力可小於 25 達因/公分(dyn/cm)、或小於 20 dyn/cm、或小於 15 dyn/cm。在一些實施例中，氫氟硫醚之黏度可小於 2 厘泊(cps)、或小於 1 cps。

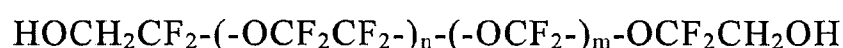
【0028】 在一些實施例中，氫氟硫醚在沉積程序之後自基材均勻且完全蒸發掉。溶劑之蒸發係由溶劑之沸點及汽化熱控制。在一些實施例中，氫氟硫醚之沸點小於攝氏 150 度(°C)、小於 130°C、小於 100°C、或小於 80°C。在一些實施例中，氫氟硫醚之汽化熱小於 50 卡路里/克(cal/g)、小於 40 cal/g、小於 35 cal/g、或小於 30 cal/g。

【0029】 在各種實施例中，沉積組成物之溶質（或以其他方式分散於沉積組成物中且意欲用於沉積至基材上的材料）可包括顏料、潤滑劑、穩定劑、黏著劑、抗氧化劑、染料、聚合物、藥品、文件保存材料（例如，用於紙之去酸化中的鹼性材料）、釋離劑、無機氧化物、及類似者、及其組合。例如，塗層材料可包括全氟聚醚、烴、聚矽氧潤滑劑、各種氟碳化物或全氟碳化物單體（例如，四氟乙烯、偏二氟乙烯、氟化丙烯酸酯）之聚合物或共聚物、或其組合中之任一者或組合。合適塗層材料之進一步實例包括二氧化鈦、氧化鐵、氧化鎂、聚矽氧烷、硬脂酸、丙烯酸黏著劑、或其組合。

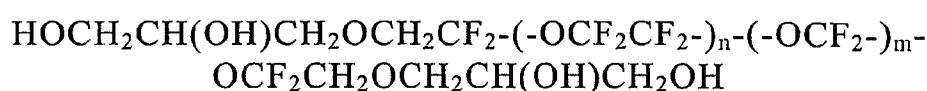
【0030】 在一些實施例中，以沉積組成物之總重量計，沉積組成物可包括 0.001 至 10 重量百分比、0.1 至 10 重量百分比、或 0.1 至 5 重量百分比的上述溶質中之任一者或組合。

【0031】 本揭露之沉積組成物的具體應用包括硬碟機產業中之磁碟潤滑油（PFPE 潤滑劑）、醫療產業中之針頭沉積（聚矽氧）、及用於包括印刷電路板總成(PCBA)及感測器之電氣組件的氟聚合物塗層之沉積。其他應用包括用於指紋顯影劑(fingerprint developer)或粒子沉積之載體溶劑。

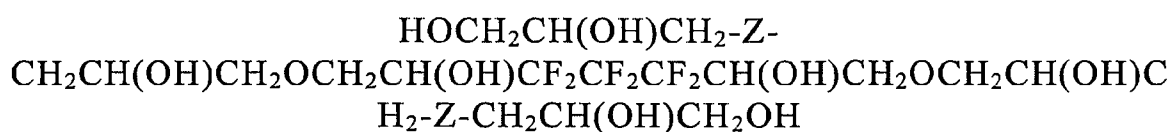
【0032】 進一步關於磁碟潤滑油應用，在硬碟機中，資訊係儲存於磁碟（亦稱為媒體）上之磁性層中。此磁性層係由類鑽碳(diamond like carbon, DLC)層及潤滑劑保護。在媒體上之磁性層中的資訊係使用磁頭中之感測器讀取，磁頭會在媒體旋轉時「飛行」經過媒體上方。為了提升資訊儲存在媒體上之密度，關鍵參數之一係媒體上磁性層與磁頭上感測器之間的間隔。DLC 及潤滑劑層之厚度以及磁頭之飛行高度決定此間隔。一般使用之潤滑劑為官能化之全氟聚醚(PFPE)。PFPE 聚合物一般係直鏈的。醇係常見的官能基。Z-Dol（可購自 Solvay）具有兩個醇基團且多年來被 HDD 產業用作為潤滑劑：



其中 n 對 m 之比例係約 1，且分子量可在 1000 至 6000 之範圍內。為了減少媒體磁性層與磁頭感測器之間的間隔以及其他性能需求，正在引進新的潤滑劑。這些潤滑劑中的一些實例包括具有 4 個醇基團之 Z-Tetraol（可購自 Solvay）：



及具有 8 個醇基團之 ZTMD (Journal of Applied Physics **100**, 044306 (2006))



其中 Z 係-OCH₂CF₂O-(-CF₂CF₂O-)n-(-CF₂O-)m-CF₂CH₂O-。亦正在評估具有 6 個醇基團之 PFPE 潤滑劑以及具有其他極性基團之分子。隨著 HDD 產業所使用之潤滑劑的極性增加，找到滿足性能要求之溶劑變得困難。雖然沒有可用於 ZTMD 之市售單溶劑溶液，但有鑑於本案之氫氟硫醚對於高極性潤滑劑之溶解度及其他性質滿足先前提及之沉積溶劑要求，其提供此類單溶劑溶液。

【0033】 在一些實施例中，上述沉積組成物可用於沉積膜或塗層，其中氫氟硫醚作用為塗層材料（在本文中亦稱為溶質）之載體，以使材料能夠沉積在基材表面上。在此方面，本揭露進一步關於一種使用本揭露之沉積組成物將塗層沉積於基材表面上之程序。該程序包含下列步驟：將沉積組成物之塗層施加至基材之至少一個表面的至少一部分，該沉積組成物包含(a)溶劑組成物，該溶劑組成物包括一或多種如上所述之氫氟硫醚化合物；及(b)一或多種可溶於或以其他方式分散於該溶劑組成物中之塗層材料、及可選地任何上述之共分散劑、共溶劑、或更多種添加劑。塗層可具有任何所欲之厚度，且在實務中，厚度將由諸如塗層材料之黏度、施加沉積組成物之溫度、及取出速率（如果採用浸沒）等因素所決定。在說明性實施例中，本揭露之沉積程序可

藉由以任何習知技術將沉積組成物施加至基材而進行。例如，可將組成物刷塗或噴灑（例如以氣溶膠）至基材上，或可將基材旋轉塗佈。在一些實施例中，該基材可藉由浸沒於組成物中而塗佈。浸沒可在任何合適的溫度下、且可維持任何便利之時間長度而進行。若該基材係管材，例如導管，且所欲者為確保該組成物塗佈管腔壁，該組成物可藉由減壓施加而引至管腔。

【0034】 該程序進一步包含藉由例如允許蒸發（其可藉由施加例如熱或真空來輔助）而自塗層移除溶劑組成物之步驟。

【0035】 有機及無機基材兩者均可藉由本發明之程序而塗佈。基材的代表性例子包括金屬、陶瓷、玻璃、聚碳酸酯、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、天然纖維（及衍生自彼等之布料）如棉、絲、毛、麂皮、皮、亞麻、及羊毛、合成纖維（及布料）如聚酯、嫻縈、丙烯酸聚合物、耐綸、或上述者之摻合物、包括天然及合成纖維之摻合物的布料、以及前述材料之複合物。在一些實施例中，可塗佈的基材包括例如具有全氟聚醚潤滑劑的磁性硬碟、具有聚矽氧潤滑劑的醫療裝置、或具有各種氟碳化物或全氟碳化物單體之共聚物的電連接器。

【0036】 本揭露之另一態樣提供一種潤滑基材之方法。該方法包含將潤滑劑組成物之塗層施加至基材，接著將溶劑自塗層移除以形成純潤滑劑膜。以潤滑劑組成物之重量計，潤滑劑組成物可包括 0.001 至 10 wt.% 全氟聚醚潤滑劑或聚矽氧潤滑劑及約 90.0 至約 99.99 重量百分比的一或多種上述氫氟硫醚化合物。接著可在乾燥步驟期間移除氫氟

硫醚溶劑。基材可係磁性媒體（包括例如薄膜及硬碟）或醫療裝置。磁性媒體可包括基底層（諸如玻璃、鋁、或聚合材料）及磁性層（含有鐵、鈷、鎳、或類似者）。磁性媒體可含有可選的碳層或其他材料層以增進例如媒體之耐久性及性能。潤滑劑可作為最外層施加。

實例

【0037】 藉由以下比較性及說明性實例進一步說明本揭露之目的及優點。除非另有註明，否則實例及說明書其他部分中之所有份數、百分比、比率等皆以重量計，並且實例中所使用之所有試劑係可購自諸如例如 Sigma-Aldrich Corp., Saint Louis, MO, US 之一般化學供應商，或者可藉由習知方法來合成。在本文中使用下列縮寫：mL = 毫升，L = 升，mol = 莫耳，mmol = 毫莫耳，min = 分鐘，h = 小時，g = 克，℃ = 攝氏度。

樣本製備

表 1.材料

材料	說明	來源
FOMBLIN Z-Tetraol	全氟聚醚潤滑劑	Solvay, Brussels, Belgium
ZTMD	全氟聚醚潤滑劑	Exfluor Research Corp, Round Rock, TX, US
硫	硫粉	Alfa Aesar, Haverhill, MA, US
KF	氟化鉀	Sigma-Aldrich Corp., Saint Louis, MO, US
DMF	N,N-二甲基甲醯胺	Alfa Aesar, Haverhill, MA, US
HFP	六氟丙烯	Oakwood Chemical, Estill, SC, US
PSF-20cSt	聚矽氧流體	Clearco, Willowgrove, PA, US
PSF-100cSt	聚矽氧流體	Clearco, Willowgrove, PA, US
PSF-350cSt	聚矽氧流體	Clearco, Willowgrove, PA, US

PSF-1,000cSt	聚矽氧流體	Clearco, Willowgrove, PA, US
PSF-12,500cSt	聚矽氧流體	Clearco, Willowgrove, PA, US
KRYTOX K-6	全氟聚醚潤滑劑	Chemours, Wilmington, DE, US
比較例 CE1	NOVEC 7100DL	3M Company, Maplewood, MN, US
比較例 CE2	VERTREL XF	Chemours, Wilmington, DE, US

實例 1 之製備：全氟異丙基甲基硫醚(PFIPTe) $(CF_3)_2CFSCH_3$

【0038】 在乾燥的 600 mL Hastalloy Parr 反應器中添加昇華硫 (36 g, 1.1 mol)、無水噴霧乾燥氟化鉀(15 g, 260 mmol)及無水 N,N-二甲基甲醯胺(300 mL)。將反應器密封，並將內容物攪拌加熱至 60℃。一旦反應器在此溫度下穩定，將六氟丙烯(150 g, 1.0 mol)以 6 g/min 之速率添加，維持溫度低於 65℃。當添加完成時，在冷卻至環境溫度之前，將反應在 60℃下攪拌 1 h。將所得漿液轉移至 2 L 圓底燒瓶以容納剩餘試劑的添加。將氟化鉀(116 g, 2.0 mol)一次性加入，然後以一速率經由加料漏斗加入硫酸二甲酯(104 mL, 1.1 mol)，以維持內部反應溫度低於 45℃。一旦添加完成，將所得反應在環境溫度下攪拌 12 小時。然後將非均質溶液過濾以移除固體，接著以等體積的水沖洗 3 次。收集下層相，以硫酸鎂乾燥並過濾。未加工物料係收集為淡黃色油狀物 (117 g，由 GC-fid 所檢測之 93%所欲產物)。藉由在環境壓力下蒸餾將此材料純化，以給出全氟異丙基甲基硫醚 (98 g，45%產率，沸點= 65℃)。

溶解度

【0039】 Z-Tetraol 及 ZTMD 潤滑劑在 PFIPTE（實例 1）及比較例 CE1 及 CE2 中之溶解度係在室溫下依下列方式判定。使用標準實驗室天平，將具有 PTFE 內襯蓋之玻璃小瓶秤重至小數點後 4 位。將潤滑劑添加至小瓶並記錄質量。接著將溶劑逐滴或以增量方式添加至小瓶，直到潤滑劑完全溶於溶劑中。一旦潤滑劑溶解，便測量容器之總重，溶劑之質量係藉由減去小瓶及潤滑劑之重量來決定，且潤滑劑之重量百分比係計算為潤滑劑量除以潤滑劑及溶劑之總重量。溶解度係判定為潤滑劑完全溶於溶劑中時潤滑劑之重量百分比的最大值。於表 2 中呈現結果。

表 2.室溫下之溶解度結果

溶劑	Z-Tetraol 之溶解度 (wt%)	ZTMD 之溶解度 (wt%)
實例 1	>10%	0.75%
CE1	0.3%	<0.1%
CE2	>10%	0.3%

【0040】 聚矽氧及氟聚合物潤滑劑在 PFIPTE（實例 1）及比較例 CE1 及 CE3 中之溶解度係在室溫下依下列方式判定。將一個空的小瓶置於標準實驗室天平上並扣重(tared)。將溶劑添加至小瓶並記錄重量。將所欲潤滑劑溶質添加至小瓶並記錄溶質質量。將小瓶密封、攪動並觀察溶解度。如果溶質完全溶解，則添加額外溶質，並記錄質量，重複以上步驟。持續添加溶質直到溶質不再可溶或溶解度大於 75 重量%。溶解度係判定為潤滑劑對潤滑劑及溶劑之總重量的重量百分比。

表 3.室溫下之溶解度

溶質	實例 1 中之溶解度 (wt%)	CE1 中之溶解度 (wt %)	CE2 中之溶解度(wt %)
PSF-20cSt	>75%	0.3wt%	<0.3wt%
PSF-100cSt	>75%	<0.3wt%	<0.3wt%
PSF-350cSt	>75%	<0.3wt%	<0.3wt%
PSF-1,000cSt	>75%	<0.3wt%	<0.3wt%
PSF- 12,500cSt	>75%	<0.3wt%	<0.3wt%
K-6	>75%	>75%	>75%

物理性質

【0041】 實例 1 之沸點及蒸氣壓係使用 ASTM E1719-97「藉由沸點測定法之液體蒸氣壓的標準測試方法(Standard Test Method for Vapor Pressure of Liquids by Ebulliometry)」中之程序判定。首先，測量蒸氣壓，然後如 ASTM 方法 E1719-97 之第 10 節中所述計算沸點。

【0042】 實例 1 之汽化熱係使用蒸氣壓數據及 Clausius-Clapeyron 方程式計算。

【0043】 密度係使用 Rudolph DDM PLUS 自動密度計測量。根據 ASTM D445-94e1「透明與不透明液體之動黏度標準測試方法（動態黏度的計算）(Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity))」判定動黏度，不同的是浴溫控制在± 0.1℃，使用 ViscoSystem AVS 350 黏度計時器(Schott Instruments GmbH, Hattenbergstraße 10 55122 Mainz Germany)及經 Hagenbach 校正的 545-03、545-13、或 545-20 Ubbelohde 黏度計(Cannon Instruments

Company, Box 812, State College, PA, US)。針對低於 0°C 之溫度，使用 Lawler 溫度控制浴。黏度係藉由將動黏度乘以密度來計算。

【0044】 表面張力係使用 K100C 力張力計（可購自 KRÜSS, Hamburg, Germany）在 24°C 下判定。該方法使用根據 ASTM D1331-14「漆料溶液、溶劑、表面活性劑之溶液、及相關材料的表面及界面張力標準測試方式(Standard Test Methods for Surface and Interfacial Tension of Solutions of Paints, Solvents, Solutions of Surface-Active Agents, and Related Materials)」之 Wilhelmy 平板法。樣本係以二重複進行測試，並以兩次測量的平均值呈現。

【0045】 各測試材料之大氣壽命係由使用氯甲烷(CH_3Cl)作為參考化合物之相對速率研究判定。參考化合物及具有羥基自由基(OH)之測試化合物的準一級反應速率係在實驗室腔室系統中判定。參考化合物的大氣壽命係記錄在文獻中。基於此數值及在腔室實驗中所測量的準一級反應速率，各樣品之大氣壽命係由測試化合物相對於參考化合物之反應速率及參考化合物之報告壽命所計算，如下所示：

$$\tau_x = \tau_r \cdot \frac{k_r}{k_x}$$

其中 τ_x 為測試材料之大氣壽命， τ_r 為參考化合物之大氣壽命，且 k_x 及 k_r 係分別為羥基自由基與測試材料及參考化合物之反應的速率常數。測試腔室中之氣體濃度係以傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier

transform infrared spectroscopy, FTIR)來定量。隨後使用所測得之各流體之大氣壽命值來計算 GWP。

【0046】 全球暖化潛勢(GWP)值係使用在政府間氣候變遷委員會(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)第五次評估報告(Fifth Assessment Report, AR5)中所述之方法來計算。製備待評估之材料的氣體標準品(具有已知及已記錄之濃度)，並將其用以獲得此化合物之定量 FTIR 光譜。使用質量流量控制器用氮將樣本標準品稀釋，以兩個不同濃度水準產生定量氣相、單組分 FTIR 資料庫參考光譜。流率係使用通過認證之 BIOS DRYCAL 流量計(Mesa Labs, Butler, NJ, US)在 FTIR 槽排出處進行測量。亦使用經過認證之乙烯校準氣體鋼瓶來驗證稀釋程序。使用 AR5 中所述之方法，用 FTIR 數據計算輻射效率，接著將其與大氣壽命合併以計算 GWP 值。

【0047】 閃點係根據 ASTM D-3278-96 e-1「以小規模閉杯設備測量液體閃點之標準測試方法(Standard Test Methods for Flash Point of Liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus)」中概述之程序測量。將根據 ASTM 測試方法未展現閃點之材料視為不可燃。

【0048】 實例 1 及比較例 CE1 及 CE2 之物理性質係歸納於表 4 中。實例 1 具有與 CE1 及 CE2 相當之蒸發(沸點及汽化熱)及沉積(密度、表面張力、及黏度)性質，同時具有顯著較低之 GWP 及改善之對於所關注溶質的溶解度(請參見表 2 及表 3)。

表 4.室溫下之性質

性質	實例 1	CE1 ¹	CE2 ²
沸點(°C)	62	61	55
蒸氣壓(mm Hg)	186	202	226
沸點下之汽化熱(cal/g)	35	27	31
密度(g/mL)	1.47	1.52	1.58
表面張力(dyn/cm)	15.6	13.6	14.1
黏度(cps)	0.78	0.58	0.67
GWP	<1	320	1650
閃點	無	無	無

- 1.來自 3M NOVEC 7100DL 工程液產品資訊表之數據
- 2.來自 Chemours VERTREL XF 技術資訊表之數據

【0049】 本揭露中的各種修改與變更對於所屬技術領域中具有通常知識者將為顯而易見且不悖離本揭露之範圍與精神。應理解，本揭露不意欲受到本文所提出之說明性實施例及實例過度地限制，且此等實例及實施例僅係以舉例方式呈現，其中本揭露之範疇僅意欲由本文提出如下之申請專利範圍所限制。所有本發明所引用之參考資料係以參照方式被完整納入。

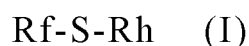
【符號說明】

申請專利範圍

【請求項1】

一種沉積組成物，其包含：

包含由下列結構式(I)表示之氫氟硫醚的溶劑：



其中Rf係具有2至9個碳原子之全氟化基團且可選地包括一或多個鏈中雜原子或氯原子，且Rh係具有1至3個碳原子之非氟化烴基；及

可溶於或可分散於該溶劑中之塗層材料，其中該塗層材料包含顏料、穩定劑、黏著劑、抗氧化劑、染料、聚合物、藥品、釋離劑、或無機氧化物。

【請求項2】

如請求項1之沉積組成物，其中該塗層材料包含全氟聚醚、烴、聚矽氧潤滑劑、氟化丙烯酸酯聚合物、或氟碳化物或全氟碳化物單體之聚合物或共聚物。

【請求項3】

如請求項1之沉積組成物，其中Rf係具有2至5個碳原子之全氟化飽和基團。

【請求項4】

如請求項1之沉積組成物，其中Rh係 CH_3 或 CH_3CH_2 。

【請求項5】

如請求項1之沉積組成物，其中以該沉積組成物之總重量計，具有結構式(I)之該化合物係以至少70重量%之量存在於該沉積組成物

中。

【請求項6】

一種將塗層沉積至基材上之方法，該方法包含：

- (a) 施加如請求項1至5中任一項之沉積組成物的塗層至基材；及
- (b) 將該氫氟硫醚自該塗層移除。

【請求項7】

如請求項6之方法，其中該基材係磁性硬碟、電連接器、或醫療裝置。

【請求項8】

一種潤滑劑組成物，其包含由下列結構式(I)表示之氫氟硫醚：



其中Rf係具有2至9個碳原子之全氟化基團且可選地包括一或多個鏈中雜原子或氯原子，且Rh係具有1至3個碳原子之非氟化烴基；及

可溶於或可分散於該氫氟硫醚中之全氟聚醚潤滑劑。

【請求項9】

如請求項8之潤滑劑組成物，其包含：

- (a) 0.001 wt.%至10 wt.%全氟聚醚潤滑劑；及
- (b) 90 wt.%至約99.999 wt.%的該氫氟硫醚，其係以該潤滑劑組成物之總重量計。

【請求項10】

如請求項9之潤滑劑組成物，其中該全氟聚醚潤滑劑包含具有極性基團之全氟聚醚化合物。

【請求項11】

如請求項10之潤滑劑組成物，其中該等極性基團包含醇基團。

【請求項12】

如請求項11之潤滑劑組成物，其中該等極性基團包含至少4個醇基團。

【請求項13】

一種潤滑基材之方法，其包含：

- (a) 施加如請求項8至12中任一項之潤滑劑組成物的塗層至基材；及
- (b) 將該氫氟硫醚自該塗層移除。

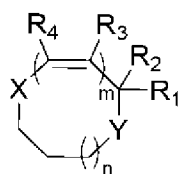
【請求項14】

如請求項13之方法，其中該基材係磁性媒體。

【請求項15】

一種沉積組成物，其包含：

包含由下列結構式(II)表示之氫氟硫醚的溶劑：



II

(II)

其中n係0或1；m係0或1；X係氧原子或硫原子，且Y係氧原子或硫原子，前提是X及Y不同時係氧原子；且R₁、R₂、R₃、及R₄獨立地係氟原子、或具有1至4個碳原子之全氟化基團，且可選地包括一或多個鏈中雜原子、氯原子、或溴原

子；及

可溶於或可分散於該溶劑中之塗層材料。