

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023年4月27日 (27.04.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/066103 A1

(51) 国际专利分类号:

C09D 135/02 (2006.01) *C08F 20/18* (2006.01)
C09D 183/06 (2006.01) *C08F 120/24* (2006.01)
C09D 133/16 (2006.01) *B05D 1/00* (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
C08F 222/14 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/124797

(22) 国际申请日: 2022年10月12日 (12.10.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111223170.2 2021年10月20日 (20.10.2021) CN

(71) 申请人: 江苏菲沃泰纳米科技股份有限公司 (JIANGSU FAVORED NANOTECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市惠山经济开发区玉祁配套区东环路182号, Jiangsu 214000 (CN)。

(72) 发明人: 宗坚 (ZONG, Jian); 中国江苏省无锡市惠山经济开发区玉祁配套区东环路182号, Jiangsu 214000 (CN)。

(74) 代理人: 北京集佳知识产权代理有限公司 (UNITALEN ATTORNEYS AT LAW CO., LTD.); 中国北京市朝阳区建国门外大街22号赛特广场7层, Beijing 100004 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,

(54) Title: COMPOSITE COATING, PREPARATION METHOD, AND DEVICE

(54) 发明名称: 一种复合涂层、制备方法及器件

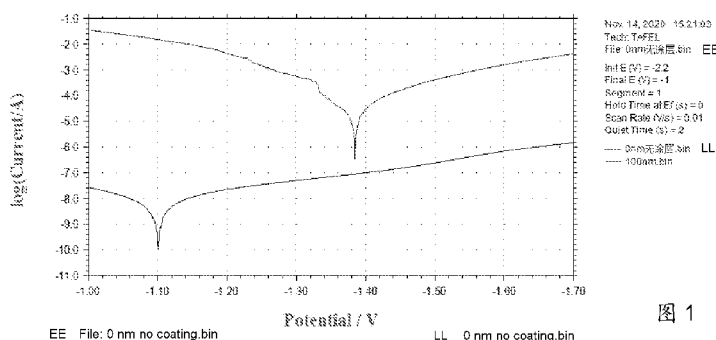


图 1

(57) Abstract: Detailed embodiments of the present invention provide a composite coating, a preparation method, and a device. The composite coating comprises a coating formed by plasma containing an unsaturated ester monomer having an aromatic ring, an ester coupling agent monomer, and an organosilane monomer having an aromatic group or an epoxy group as an inner layer; and a coating formed by plasma containing a fluoroacrylate monomer and an organosilane monomer having an aromatic group or an epoxy group as the outer layer. The composite coating has both an excellent anti-corrosion performance and excellent wear resistance.

(57) 摘要: 本发明具体实施方式提供一种复合涂层、制备方法及器件, 所述复合涂层以具有芳香环的不饱和酯类单体、酯类偶联剂单体以及具有芳香基或环氧基的有机硅烷单体的等离子体形成的涂层作为里层, 以含氟丙烯酸酯类单体和具有芳香基或环氧基的有机硅烷单体的等离子体形成的涂层作为外层, 所述复合涂层具有优异的防腐性能的同时具有优异的耐磨性能。



WO 2023/066103 A1

CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD,
TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种复合涂层、制备方法及器件

本申请要求于2021年10月20日提交中国专利局、申请号为202111223170.2, 发明名称为“一种复合涂层、制备方法及器件”的中国专利申请的优先权, 其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明属于等离子化学领域, 具体涉及一种等离子体聚合复合涂层、制备方法及器件。

背景技术

电子和电气设备以及金属器件等对于由液体尤其是水的污染所造成的损害是非常敏感的, 比如, 电子或电气器件在正常使用过程中或意外曝露接触液体时, 可能导致电子元件之间的短路, 以及对电路板、电子芯片等造成无法弥补的损害。保护涂层可以对不同基材表面进行保护, 降低其对液体的易损性。利用气相沉积法在基材表面制备聚合物防护涂层是主流方法, 该方法经济适用、易于操作等特点, 尤其是等离子体化学气相沉积, 利用等离子体活化反应有机单体气体例如氟代化合物在基材表面进行沉积, 这种方法适用于各种基材, 且沉积的聚合物防护涂层均匀, 涂层制备温度低, 涂层厚度薄、应力小, 对基材表面几乎没有损伤和基材性能几乎没有影响, 但是涂层存在耐磨性较差, 耐腐蚀性能不稳定, 运输过程性能下降等问题。

发明内容

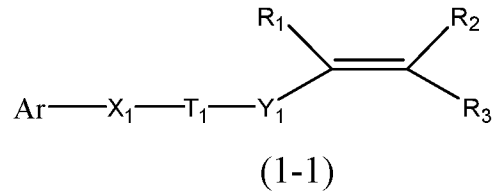
针对以上现有技术中的问题, 本发明的具体实施方式提供一种具有优异的防腐性能及耐磨性的复合涂层、制备方法及器件, 具体方案如下:

一种复合涂层, 所述复合涂层包括沉积于基材上的涂层I,

- 2 -

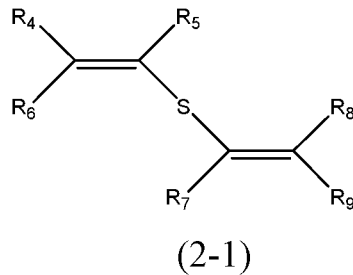
所述涂层I由包含单体 α 、单体 β 和单体 γ 的等离子体形成的等离子体聚合涂层；

所述单体 α 具有式(1-1)所示的结构，



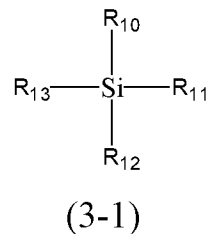
其中，Ar为带芳环的结构， T_1 为-O-C(O)-或-C(O)-O-， X_1 为连接部分， Y_1 为连接部分， R_1 、 R_2 和 R_3 分别独立的选自为氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{10} 的烷基或 C_1 - C_{10} 的卤原子取代烷基；

所述单体 β 具有式(2-1)所示的结构，



其中，S中含有一个以上的-O-C(O)-或-C(O)-O-， R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 分别独立的选自为氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{10} 的烷基或 C_1 - C_{10} 的卤原子取代烷基；

所述单体 γ 具有式(3-1)所示的结构，

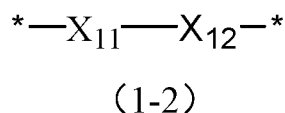


其中， R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃基、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃氧基或 C_4 - C_{20} 的取代或未取代的芳香基，其中， R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 中的至少一个包含环氧基或为 C_4 - C_{20} 的芳香基。

可选的，所述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 分别独立的选自于氢原子或甲基。

- 3 -

可选的, 所述 X_1 为下式 (1-2) 所示的结构,

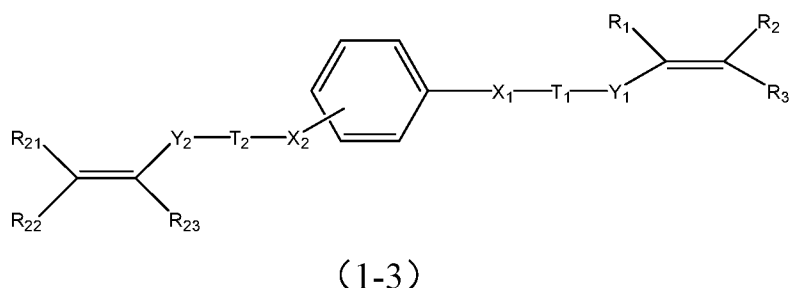


其中, X_{11} 为连接键、-O-或-C(O)-, X_{12} 为连接键、 C_1-C_{10} 的亚烷基或 C_1-C_{10} 的卤原子取代亚烷基;

所述 Y_1 为连接键、 C_1-C_{10} 的亚烷基或 C_1-C_{10} 的卤原子取代亚烷基。

可选的, 所述 Ar 为苯环结构或带有取代基的苯环结构。

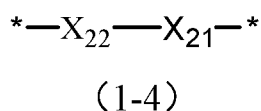
可选的, 所述单体 α 具有式 (1-3) 所示的结构,



其中, T_2 为-O-C(O)-或-C(O)-O-, X_2 为连接部分, Y_2 为连接部分;

R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 分别独立的选自为氢原子、卤素原子、 C_1-C_{10} 的烷基或 C_1-C_{10} 的卤原子取代烷基。

可选的, 所述 X_2 为下式 (1-4) 所示的结构,



其中, X_{21} 为连接键、-O-或-C(O)-, X_{22} 为连接键、 C_1-C_{10} 的亚烷基或 C_1-C_{10} 的卤原子取代亚烷基;

所述 Y_2 为连接键、 C_1-C_{10} 的亚烷基或 C_1-C_{10} 的卤原子取代亚烷基。

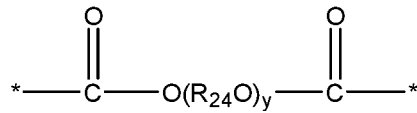
可选的, 所述 R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 分别独立的选自为氢原子或甲基。

可选的, 所述单体 α 选自于丙烯酸-2-苯氧基乙酯、丙烯酸苯酯、对苯二甲酸二烯丙酯或甲基丙烯酸苯酯中的至少一个。

可选的, 所述 S 中含有-O-C(O)-或-C(O)-O-共两个, x 在 4 以上。

可选的, 所述 S 具有式 (2-2) 所示的结构,

- 4 -



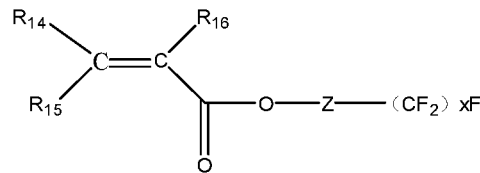
(2-2)

其中, R_{24} 为 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 的亚烷基或 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 的卤原子取代亚烷基, y 为 0 到 10 的整数。

可选的, 所述单体 β 选自于二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、甲基丙烯酸酐、二丙-2-烯基-2-亚甲基丁二酸酯、2-亚苄基丙二酸二丙-2-烯基酯或二烯丙基丙二酸二乙酯中的至少一个。

可选的, 所述复合涂层还包括涂层II, 所述涂层II由所述涂层I接触包含单体 δ 和单体 ε 的等离子体, 从而在涂层I上形成的等离子体聚合涂层;

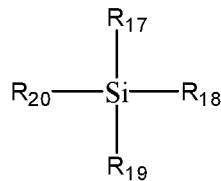
所述单体 δ 具有式 (4-1) 所示的结构,



(4-1)

其中, Z 为连接部分, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的烃基或 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的卤原子取代烃基, x 为 1-20 的整数;

所述单体 ε 具有式 (5-1) 所示的结构,



(5-1)

其中, R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的取代或未取代的烃基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的取代或未取代的烃氧基或 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的取代或未取代的芳香基, 其中, R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 中的至少一个包含环氧基或为 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$

的芳香基。

可选的，所述 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 分别独立的选自于氢原子或甲基。

可选的，所述 Z 为连接键、 C_1 - C_4 的亚烷基或具有取代基的 C_1 - C_4 的亚烷基。

可选的，所述单体 δ 选自于 3-(全氟-5-甲基己基)-2-羟基丙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟癸基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟己基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟十二烷基)乙基丙烯酸酯、2-全氟辛基丙烯酸乙酯、1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯、2-(全氟丁基)乙基丙烯酸酯、(2H-全氟丙基)-2-丙烯酸酯或(全氟环己基)甲基丙烯酸酯中的一种或几种。

可选的，所述 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 的烃基、 C_1 - C_{20} 的带有环氧结构取代基的烃基、 C_1 - C_{20} 的烃氧基、 C_1 - C_{20} 的带有环氧结构取代基的烃氧基或 C_6 - C_{20} 的芳基。

可选的，所述 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_4 的烷烃基、 C_1 - C_4 的烷烃氧基、 C_1 - C_4 的烯烃基、 C_1 - C_4 的烯烃氧基或 C_6 - C_{20} 的芳基；其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 中的至少一个为 C_6 - C_{20} 的芳基， R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 中的至少一个为 C_6 - C_{20} 的芳基。

可选的，所述芳基为苯基。

可选的，所述单体 γ 和单体 ε 分别独立的选自于苯基三氯硅烷、氯二苯基硅烷、二苯二氯硅烷、三苯基乙烯基硅烷、二苯基二乙烯基硅烷、苯基三乙烯基硅烷、甲基苯基二乙烯基硅烷、二甲基苯基乙烯基硅烷、甲氧基三苯基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷或苯基三甲氧基硅烷中的一种或几种。

可选的，所述 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_4 的烷烃基、 C_1 - C_4 的烷烃氧基、 C_1 - C_4 的烯烃基、 C_1 - C_4 的烯烃氧基、 C_2 - C_{10} 的环氧烃氧基或 C_2 - C_{10} 的环氧烃基；其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 中的至少一个为 C_2 - C_{10} 的环氧烃氧基或 C_2 - C_{10} 的环氧烃基， R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 中的至少一个为 C_2 - C_{10} 的环氧烃氧基或 C_2 - C_{10} 的环氧烃基。

可选的，所述环氧为脂环族环氧。

可选的, 所述单体 γ 和单体 ε 分别独立的选自于 3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二乙氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷或 2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷中的一种或几种。

可选的, 所述基材为金属、塑料、织物、玻璃、电气组件、光学仪器或电气部件。

一种以上任意所述复合涂层的制备方法, 包括:

提供基材, 将基材置于等离子体反应腔室内, 抽真空至 20-250 毫托, 并通入惰性气体 He、Ar、O₂ 或几种的混合气体;

将单体 α 、单体 β 和单体 γ 的蒸汽导入到反应腔室内, 开启等离子体放电, 形成等离子体聚合涂层 I。

可选的, 所述方法还包括: 将单体 δ 和单体 ε 的蒸汽导入到反应腔室内, 开启等离子体放电, 在涂层 I 上形成等离子体聚合涂层 II。

可选的, 所述等离子体为脉冲等离子体。

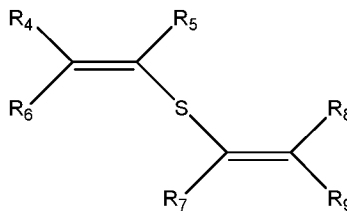
可选的, 所述脉冲等离子体通过施加脉冲电压放电产生, 其中, 脉冲功率为 10W-300W, 脉冲频率为 15Hz-60kHz, 脉冲占空比为 1%~85%, 等离子体放电时间为 100s-36000s。

一种器件, 所述器件的至少部分表面具有以上任意所述的复合涂层。

本发明具体实施方式的复合涂层, 将具有芳香环的不饱和酯类化合物和具有芳香基或环氧基的有机硅烷两种单体同时引入形成等离子体涂层, 不饱和酯类化合物上带有芳香环, 由于芳香环的稳定性好, 能够使涂层具有较好的硬度以及耐腐蚀耐热耐温性能, 同时疏水性提高, 水溶解性降低, 而且该单体含有酯基或羧基, 可以形成氢键作用力, 同时有机硅烷材料两端分别对有机物和无机物有较好的化学键结合力, 故对基材有较好的附着结合效果。

本发明具体实施方式的复合涂层, 将氟化物和有机硅烷两种单体同时引入形成等离子体涂层, 有机硅烷在基材表面或者与防腐层形成稳定的结合,

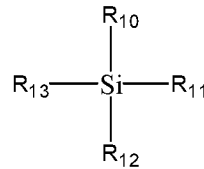
- 8 -



(2-1)

其中，S 中含有一个以上的-O-C(O)-或-C(O)-O-，R₄、R₅、R₆、R₇、R₈和R₉分别独立的选自为氢原子、卤素原子、C₁-C₁₀的烷基或C₁-C₁₀的卤原子取代烷基；。

所述单体γ具有式(3-1)所示的结构，

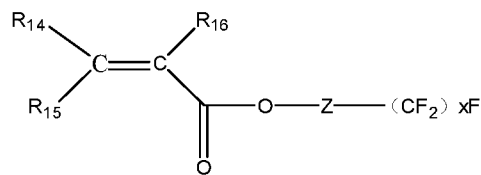


(3-1)

其中，R₁₀、R₁₁、R₁₂和R₁₃分别独立的选自于氢原子、卤素原子、C₁-C₂₀的取代或未取代的烃基、C₁-C₂₀的取代或未取代的烃氧基或C₄-C₂₀的取代或未取代的芳香基，其中，R₁₀、R₁₁、R₁₂和R₁₃中的至少一个包含环氧基或为C₄-C₂₀的芳香基。

本发明具体实施方式的复合涂层，在一些具体实施方式中，所述复合涂层还包括涂层II，所述涂层II由所述涂层I接触包含单体δ和单体ε的等离子体，从而在涂层I上形成的等离子体聚合涂层；

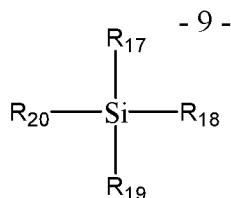
所述单体δ具有式(4-1)所示的结构，



(4-1)

其中，Z为连接部分，R₁₄、R₁₅和R₁₆分别独立的选自于氢原子、卤素原子、C₁-C₁₀的烃基或C₁-C₁₀的卤原子取代烃基，x为1-20的整数；

所述单体ε具有式(5-1)所示的结构，

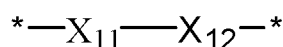


(5-1)

其中， R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃基、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃氧基或 C_4 - C_{20} 的取代或未取代的芳香基，其中， R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 中的至少一个包含环氧基或为 C_4 - C_{20} 的芳香基。

本发明具体实施方式的复合涂层，在一些具体实施方式中，所述 Ar 为芳环上带有取代基的苯环或杂芳环，在另一些具体实施方式中，所述 Ar 为芳环上不带有取代基的苯环或杂芳环。

本发明具体实施方式的复合涂层，所述 X_1 和 Y_1 为连接部分， X_1 用于连接带芳环的结构 Ar 和酯键 T_1 ， Y_1 用于连接酯键 T_1 和饱和的碳碳双键，在一些具体实施方式中，所述 X_1 为下式 (1-2) 所示的结构，



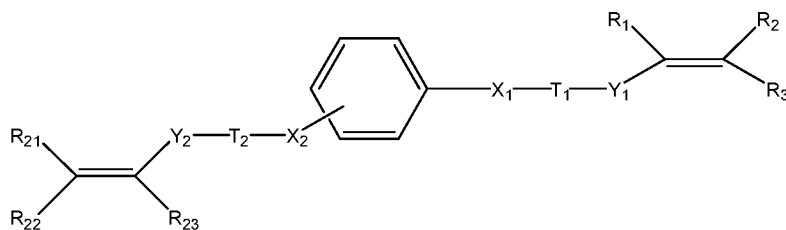
(1-2)

其中， X_{11} 为连接键、-O-或-C(O)-， X_{12} 为连接键、 C_1 - C_{10} 的亚烷基或 C_1 - C_{10} 的卤原子取代亚烷基；所述 Y_1 为连接键、 C_1 - C_{10} 的亚烷基或 C_1 - C_{10} 的卤原子取代亚烷基。所述亚烷基包括直链的亚烷基，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基等，或含有支链的亚烷基，例如亚异丙基或亚异丁基等。

本发明具体实施方式的复合涂层，在一些具体实施方式中，所述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 分别独立的选自于氢原子或甲基。

本发明具体实施方式的复合涂层，在一些具体实施方式中，所述单体 α 具有式 (1-3) 所示的结构，

- 10 -



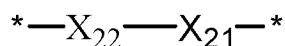
(1-3)

其中， T_2 为 $-O-C(O)-$ 或 $-C(O)-O-$ ， X_2 为连接部分，用于连接苯环和酯键 T_2 ， Y_2 为连接部分，用于连接酯键 T_2 和碳碳双键；

R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 分别独立的选自为氢原子、卤素原子、 C_1-C_{10} 的烷基或 C_1-C_{10} 的卤原子取代烷基。所述烷基包括直链的烷基，例如甲基、乙基、丙基或丁基等，或含有支链的烷基，例如异丙基或异丁基等。

本发明具体实施方式的复合涂层，在一些具体实施方式中，式 (1-3) 所示的结构中，苯环上的两个取代基为对位取代，在另外一些实施例中也可是邻位取代或间位取代。

本发明具体实施方式的复合涂层，在一些具体实施方式中，所述 X_2 为下式 (1-4) 所示的结构，



(1-4)

其中， X_{21} 为连接键、 $-O-$ 或 $-C(O)-$ ， X_{22} 为连接键、 C_1-C_{10} 的亚烷基或 C_1-C_{10} 的卤原子取代亚烷基；所述 Y_2 为连接键、 C_1-C_{10} 的亚烷基或 C_1-C_{10} 的卤原子取代亚烷基。所述亚烷基包括直链的亚烷基，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基等，或含有支链的亚烷基，例如亚异丙基或亚异丁基等。

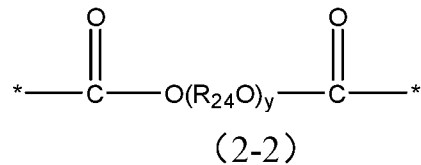
本发明具体实施方式的复合涂层，在一些具体实施方式中，所述 R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 分别独立的选自为氢原子或甲基。

本发明具体实施方式的复合涂层，作为具体的非限制性举例，所述单体 α 选自于丙烯酸-2-苯氧基乙酯 (CAS 号:48145-04-6)、丙烯酸苯酯 (CAS 号:937-41-7)、对苯二甲酸二烯丙酯 (CAS 号:1026-92-2) 或甲基丙烯酸苯酯 (CAS 号:2177-70-0) 中的至少一个。

本发明具体实施方式的复合涂层，在一些具体实施方式中，所述 S 中含

有-O-C(O)-或-C(O)-O-共两个，即 S 中含有两个-O-C(O)-、两个-C(O)-O-或-O-C(O)-或-C(O)-O-各一个；所述 x 在 4 以上，比如可以是 4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 等等。

本发明具体实施方式的复合涂层，在一些具体实施方式中，所述 S 具有式 (2-2) 所示的结构，



其中，R₂₄ 为 C₂-C₁₀ 的亚烷基或 C₂-C₁₀ 的卤原子取代亚烷基，所述亚烷基包括直链的亚烷基，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基等，或含有支链的亚烷基，例如亚异丙基或亚异丁基等，y 为 0 到 10 的整数。具体的为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

本发明具体实施方式的复合涂层，作为具体的非限制性举例，所述单体 β 选自于二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯 (CAS 号: 2082-81-7)、二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯 (CAS 号: 6606-59-3)、二甲基丙烯酸乙二醇酯 (CAS 号: 97-90-5)、二甲基丙烯酸二乙二醇酯 (CAS 号: 2358-84-1)、二甲基丙烯酸三乙二醇酯 (CAS 号: 109-16-0)、二甲基丙烯酸四乙二醇酯 (CAS 号: 109-17-1)、二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯 (CAS 号: 1189-08-8)、二甲基丙烯酸新戊二醇酯 (CAS 号: 1985-51-9)、甲基丙烯酸酐 (CAS 号: 760-93-0)、二丙-2-烯基-2-亚甲基丁二酸酯、2-亚苄基丙二酸二丙-2-烯基酯 (CAS 号: 52505-39-2) 或二烯丙基丙二酸二乙酯 (CAS 号: 3195-24-2) 中的至少一个。

本发明具体实施方式的复合涂层，所述 Z 为连接部分，用于连接酯键全氟碳烷基，在一些具体实施方式中，所述 Z 为连接键、C₁-C₄ 的亚烷基或具有取代基的 C₁-C₄ 的亚烷基。所述亚烷基包括直链的亚烷基，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基等，或含有支链的亚烷基，例如亚异丙基或亚异丁基等，所述取代基例如包括卤素原子、羟基、羧基或酯基等等。

本发明具体实施方式的复合涂层，在一些具体实施方式中，所述 x 为 4 以上，进一步为 6 以上，所述 x 具体例如 6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 或 20，有利于提高涂层的疏水性。

本发明具体实施方式的复合涂层，作为具体的非限制性举例，所述单体 δ 选自于 3-(全氟-5-甲基己基)-2-羟基丙基甲基丙烯酸酯 (CAS 号: 16083-81-1)、2-(全氟癸基)乙基甲基丙烯酸酯 (CAS 号: 2144-54-9)、2-(全氟己基)乙基甲基丙烯酸酯 (CAS 号: 2144-53-8)、2-(全氟十二烷基)乙基丙烯酸酯 (CAS 号: 27905-45-9)、2-全氟辛基丙烯酸乙酯 (CAS 号: 27905-45-9)、1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯 (CAS 号: 17527-29-6)、2-(全氟丁基)乙基丙烯酸酯 (CAS 号: 52591-27-2)、(2H-全氟丙基)-2-丙烯酸酯 (CAS 号: 59158-81-5) 或(全氟环己基)甲基丙烯酸酯 (CAS 号: 40677-94-9) 中的一种或几种。

本发明具体实施方式的复合涂层， R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃基、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃氧基或 C_4 - C_{20} 的取代或未取代的芳香基，其中， R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 中的至少一个包含环氧基或为 C_4 - C_{20} 的芳香基； R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃基、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃氧基或 C_4 - C_{20} 的取代或未取代的芳香基，其中， R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 中的至少一个包含环氧基或为 C_4 - C_{20} 的芳香基；所述烃基可以是烷烃基、烯烃基或炔烃基，也可以是脂环烃基或芳烃基，所述烃氧基可以是烷烃氧基、烯烃氧基或炔烃氧基，也可以是脂环烃氧基或芳烃氧基；所述取代的取代基例如可以是卤素原子、环氧基、硝基、氰基、磺酸基、氨基、羧基、羟基、巯基、烃基、烃氧基或酰基等等，所述取代基可以是一个或两个以上；所述芳香基可以是芳基或杂芳基。

本发明具体实施方式的复合涂层，在一些具体实施方式中，所述 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 的烃基、 C_1 - C_{20} 的带有环氧结构取代基的烃基、 C_1 - C_{20} 的烃氧基、 C_1 - C_{20} 的带有环氧结构取代基的烃氧基或 C_6 - C_{20} 的芳基。

本发明具体实施方式的复合涂层，在一些具体实施方式中，所述 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_4 的烷烃基、 C_1 - C_4 的烷烃氧基、 C_1 - C_4 的烯烃基、 C_1 - C_4 的烯烃氧基或 C_6 - C_{20} 的芳基；其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 中的至少一个为 C_6 - C_{20} 的芳基， R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19}

和 R_{20} 中的至少一个为 C_6-C_{20} 的芳基。作为举例, 所述烷烃基例如可以是甲基、乙基、丙基、丁基或异丙基等, 所述烷烃氧基例如可以是甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基或异丙氧基等, 所述烯烃基可以是乙烯基、丙烯基或丁烯基等, 所述烯烃氧基例如可以是 2-(烯丙氧基), 所述芳基例如可以是苯基、对甲苯基或联苯基等。在一些具体实施方式中更具体的, 所述单体 γ 和单体 ε 分别独立的选自于苯基三氯硅烷 (CAS: 98-13-5)、氯二苯基硅烷 (CAS: 1631-83-0)、二苯二氯硅烷 (CAS: 80-10-4)、三苯基乙烯基硅烷 (CAS: 18666-68-7)、二苯基二乙烯基硅烷 (CAS: 17937-68-7)、苯基三乙烯基硅烷 (CAS: 18042-57-4)、甲基苯基二乙烯基硅烷、二甲基苯基乙烯基硅烷 (CAS: 1125-26-4)、甲氧基三苯基硅烷 (CAS: 1829-41-0)、二苯基二甲氧基硅烷 (CAS: 6843-66-9) 或三甲氧基苯基硅烷 (CAS: 2996-92-1) 中的一种或几种。

本发明具体实施方式的复合涂层, 在一些具体实施方式中, 所述 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1-C_4 的烷烃基、 C_1-C_4 的烷烃氧基、 C_1-C_4 的烯烃基、 C_1-C_4 的烯烃氧基、 C_2-C_{10} 的环氧烃氧基或 C_2-C_{10} 的环氧烃基; 其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 中的至少一个为 C_2-C_{10} 的环氧烃氧基或 C_2-C_{10} 的环氧烃基, R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 中的至少一个为 C_2-C_{10} 的环氧烃氧基或 C_2-C_{10} 的环氧烃基。作为举例, 所述烷烃基例如可以是甲基、乙基、丙基、丁基或异丙基等, 所述烷烃氧基例如可以是甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基或异丙氧基等, 所述烯烃基可以是乙烯基、丙烯基或丁烯基等, 所述烯烃氧基例如可以是 2-(烯丙氧基), 所述环氧烃氧基例如可以是(2,3-环氧丙氧)乙基、(2,3-环氧丙氧)丙基、(3,4-环氧丁氧)乙基或(3,4-环氧丁氧)丙基等, 所述环氧烃基例如可以是 2,3-环氧丙基、3,4-环氧乙基、3,4-环氧丁基或 3, 4-环氧环己基等。在一些具体实施方式中, 所述环氧为脂环族环氧, 如 3, 4-环氧环己基。在一些具体实施方式中更具体的, 所述单体 γ 和单体 ε 分别独立的选自于 3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二甲氧基硅烷 (CAS: 65799-47-5)、3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二乙氧基硅烷 (CAS: 2897-60-1)、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 (CAS: 2530-83-8)、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷 (CAS: 2602-34-8)、 β -(3, 4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷 (CAS: 3388-04-3) 或 2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷

(CAS: 10217-34-2) 中的一种或几种。

本发明具体实施方式的复合涂层，在一些具体实施方式中，所述基材为金属、塑料、织物、玻璃、电气组件、光学仪器或电气部件。具体地，所述金属具体例如可以是铁、镁、铝、铜或其合金，所述电气组件例如可以是印刷电路板(PCB)、电子产品或电子组装半成品等，所述电子产品例如电脑、智能手机、平板电脑、键盘、电子阅读器、可穿戴设备、显示器、耳机等，所述电气部件可以是、数据线（如 Type-C 数据线、USB 数据线等）、透音网、电阻器、电容器、晶体管、二极管、放大器、继电器、变压器、电池、熔断器、集成电路、开关、LED、LED 显示器、压电元件、光电子部件或天线或振荡器等。

本发明具体实施方式的复合涂层，在一些具体实施方式中，所述基材为玻璃屏，特别是手机屏，目前智能手机已经得到了普及，针对手机防水防指纹的问题，很多手机厂商会选择镀有防指纹膜的玻璃作为手机屏幕，传统的防指纹镀膜工艺主要采用物理气相沉积工艺和湿法喷涂工艺，但这两种工艺相对来说价格比较昂贵且实验条件比较苛刻；本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，采用等离子体化学气相沉积法，涂层制备更为容易，涂层均匀、厚度薄、应力小，对基材表面几乎没有损伤和基材性能几乎没有影响，大大提高了手机使用过程中的防水防油性能，同时具有优异的耐磨性能和防腐性能，特别适用作为手机等玻璃屏的防护涂层。

本发明具体实施方式的复合涂层，根据具体的单体情况，可以对单体 α 、单体 β 以及单体 γ 的比例进行调节，在一些具体实施方式中，所述单体 α 和单体 β 的摩尔比在 3: 10~10: 3 之间，具体例如可以是 3: 10、4: 10、5: 10、6: 10、7: 10、8: 10、9: 10、10: 10、10: 9、10: 8、10: 7、10: 6、10: 5、10: 4 或 10: 3 等等，单体 α 与单体 β 的和与单体 γ 的摩尔比在 1: 10~10: 1 之间，具体例如可以是 1: 10、2: 10、3: 10、4: 10、5: 10、6: 10、7: 10、8: 10、9: 10、10: 10、10: 9、10: 8、10: 7、10: 6、10: 5、10: 4、10: 3、10: 2、10: 1 等等。

本发明具体实施方式的复合涂层，根据具体的单体情况，可以对单体 δ 和单体 ε 的比例进行调节，在一些具体实施方式中，所述单体 δ 和单体 ε 的摩

尔比在 3: 10~10: 3 之间, 具体例如可以是 3: 10、4: 10、5: 10、6: 10、7: 10、8: 10、9: 10、10: 10、10: 9、10: 8、10: 7、10: 6、10: 5、10: 4 或 10: 3 等等。

本发明具体实施方式的复合涂层, 在一些具体实施方式中, 所述涂层I由单体 α 、单体 β 和单体 γ 的等离子体形成的等离子体聚合涂层, 所述涂层II由所述涂层I接触单体 δ 和单体 ε 的等离子体, 从而在涂层I上形成的等离子体聚合涂层。在另外一些具体实施方式中, 也可以根据实际需要, 所述涂层I由单体 α 、单体 β 、单体 γ 和其它单体的等离子体形成, 所述涂层II由所述涂层I接触单体 δ 、单体 ε 和其它单体的等离子体, 从而在涂层I上形成的等离子体聚合涂层。

本发明的具体实施方式还提供一种以上所述复合涂层的制备方法, 包括: 提供基材, 将基材置于等离子体反应腔室内, 抽真空至 20-250 毫托, 并通入惰性气体 He、Ar、O₂ 或几种的混合气体;

将单体 α 、单体 β 和单体 γ 的蒸汽导入到反应腔室内, 开启等离子体放电, 形成等离子体聚合涂层I。

进一步, 所述方法还包括: 将单体 δ 和单体 ε 的蒸汽导入到反应腔室内, 开启等离子体放电, 在涂层I上形成等离子体聚合涂层II。

本发明的具体实施方式的复合涂层制备方法, 所述单体 α 、单体 β 、单体 γ 、单体 δ 、单体 ε 、涂层 I、涂层 II 以及基材等的说明如前所述。

本发明具体实施方式的复合涂层制备方法, 对于某些基材, 例如手机屏或线路板, 为进一步增强等离子体涂层与基材的结合力, 在一些具体实施方式中, 在涂层前对所述基材采用连续等离子体进行预处理, 具体预处理方式例如, 在惰性气体气氛下, 采用等离子体放电功率为 20~500W, 放电方式为连续式, 持续放电时间 1~60min, 或者采用热、氧或高能辐射等方式等等。

本发明具体实施方式的复合涂层制备方法, 在一些具体实施方式中, 所述等离子体为脉冲等离子体, 所述单体流量为 50-3000ul/min, 具体例如可以是 100ul/min、200ul/min、300ul/min、400ul/min、500ul/min、1000ul/min、1500ul/min、2000ul/min、2500ul/min 或 3000ul/min 等等; 腔体内的温度控制在 20°C-80°C, 具体例如可以是 20°C、30°C、40°C、50°C、60°C、70°C 或 80°C

等等；单体气化温度为 50°C-180°C，具体例如可以是 50°C、60°C、70°C、80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C 或 180°C 等等，且是在真空条件下发生气化，所述脉冲等离子体通过施加脉冲电压放电产生，其中，脉冲功率为 10W-300W，具体例如可以是 10W、20W、30W、40W、50W、60W、70W、80W、90W、100W、120W、140W、160W、180W、190W、200W、210W、220W、230W、240W、250W、260W、270W、280W、290W 或 300W 等等；脉冲频率为 15Hz-60kHz，具体例如可以是 15Hz、20 Hz、25Hz、30 Hz、35Hz、40 Hz、45Hz、50 Hz、55 Hz、60 Hz、70Hz、80Hz、90Hz、100Hz、200Hz、300Hz、400Hz、500Hz、600Hz、700Hz、800Hz、900Hz、1kHz、2kHz、3kHz、4kHz、5kHz、10kHz、15kHz、20kHz、30kHz、40kHz、50kHz、60kHz 等等；脉冲占空比为 1%~85%，具体例如可以是 1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80% 或 85% 等等；等离子放电时间为 100s-36000s，具体例如可以是 100s、500s、1000s、2000s、3000s、4000s、5000s、6000s、7000s、8000s、9000s、10000s、15000s、20000s、25000s、30000s、36000s 等等。

本发明具体实施方式的复合涂层制备方法，在一些具体实施方式中，所述等离子放电方式可以现有的各种放电方式，具体例如，无电极放电（如射频电感耦合放电、微波放电）、单电极放电（如电晕放电、单极放电所形成的等离子体射流）、双电极放电（如介质阻挡放电、裸露电极射频辉光放电）以及多电极放电（如采用浮动电极作为第三个电极的放电）。

本发明的具体实施方式还提供一种器件，所述器件的至少部分表面具有任一以上所述的复合涂层，在一些具体实施方式中，所述器件的部分表面或全部表面仅涂覆有上述的保护涂层。

以下通过具体实施例对本发明做进一步说明。

实施例

测试方法说明

耐盐雾测试：根据 GB/T 2423.18-2000 电工电子产品环境试验方法进行检测。

涂层厚度测试：使用美国 Filmetrics F20-UV-薄膜厚度测量仪进行检测。

线路板耐摩擦测试：将线路板在耐磨试验机上进行摩擦，摩擦材料为无尘布，载荷 200g，摩擦次数 50 次，转速 40r/min，行程 30mm；将摩擦后的线路板浸泡在水中，为其提供 5V 电压，用电脑检测电流，记录失效时间(电流 >0.6mA)。

手机屏片耐磨擦测试：将手机屏在耐磨试验机上进行摩擦，摩擦材料为无尘布，载荷 100g，转速 50r/min，每摩擦 100 次记录一次水滴角和正十六烷油滴角。

电化学测试：上海辰华 CHI660E C20704 电化学分析仪，测试 3.6%NaCl 中性溶液中的极化曲线，测试条件，腐蚀电位为负 600mv~正 600mv，扫描速率 0.00033mv/s,扫描时间 600s。

实施例 1

将线路板、Mg 片、Fe 片、手机屏片放置于等离子体腔室内，将腔室抽真空至 60 毫托，通入氦气，流量 80sccm，开启等离子体放电，该预处理阶段放电功率为 120W，持续放电 800s；

往等离子体腔室内通入二丙烯酸-1,6-己二醇酯和甲基丙烯酸苯酯(质量比 2:1)混合单体蒸汽，和苯基三甲氧基硅烷蒸汽，单体气化温度为 180°C，流量分别均为 300ul/min,开启等离子体放电，时间 3000s,电源功率 40W,频率 45Hz,占空比 35%，形成涂层 I；

然后往等离子体腔室内通入 β -(3、4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷蒸汽和 2-全氟辛基丙烯酸乙酯蒸汽，单体气化温度为 180°C， β -(3、4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷流量为 75 μ L/min，2-全氟辛基丙烯酸乙酯蒸汽流量为 75 μ L/min；开启等离子体放电，反应时间 5400s，电源功率 180W，频率 45Hz，占空比 1.5%，形成涂层 II；

放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出线路板、Mg 片、Fe 片、手机屏片，测试 Mg 片、Fe 片涂层厚度以及进行耐盐雾测试结果列入表 1 中，测试线路板涂层厚度以及耐摩擦测试结果列入表 2 中，手机屏片耐磨擦测试结果列入表 3 中。

实施例 2

将线路板、Mg片和Fe片放置于等离子体腔室内，将腔室抽真空至80毫托，通入氦气，流量140sccm，开启等离子体放电，该预处理阶段放电功率为180W，持续放电300s；

往等离子体腔室内通入二丙烯酸-1,6-己二醇酯和丙烯酸苯酯(质量比3:2)混合单体蒸汽，和二苯基二甲氧基硅烷蒸汽，单体气化温度为180°C，流量分别均为400ul/min,开启等离子体放电，时间3800s，电源功率37W，频率65Hz，占空比45%，形成涂层I；

然后往等离子体腔室内通入苯基三甲氧基硅烷蒸汽和1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯蒸汽，单体气化温度为145°C，苯基三甲氧基硅烷蒸汽流量为80μL/min，1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯蒸汽流量为80μL/min；开启等离子体放电，反应时间6000s，电源功率180W，频率65Hz，占空比1%，形成涂层II；

放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出线路板、Mg片和Fe片，测试Mg片和Fe片涂层厚度以及进行耐盐雾测试结果列入表1中，测试线路板涂层厚度以及耐摩擦测试结果列入表2中，对涂层后的Mg片和未涂层的Mg片进行电化学测试，得到塔菲尔曲线如附图1，对该曲线拟合得到其电化学参数结果列入表4中。

实施例3

将线路板、Mg片和Fe片放置于等离子体腔室内，将腔室抽真空至60毫托，通入氦气，流量80sccm，开启等离子体放电，该预处理阶段放电功率为120W，持续放电800s；

往等离子体腔室内通入二丙烯酸-1,6-己二醇酯和甲基丙烯酸苯酯(质量比2:1)混合单体蒸汽，和3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷蒸汽，单体气化温度为180°C，流量分别均为300ul/min,开启等离子体放电，时间3000s，电源功率40W，频率45Hz，占空比35%，形成涂层I；

然后往等离子体腔室内通入3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二甲氧基硅烷蒸汽和2-全氟辛基丙烯酸乙酯蒸汽，单体气化温度为180°C，3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二甲氧基硅烷蒸汽流量为75μL/min，2-全氟辛基丙烯酸乙酯蒸汽流量为75μL/min；开启等离子体放电，反应时间5400s，电源功率180W，频率45Hz，

占空比 1.5%，形成涂层 II；

放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出线路板、Mg 片和 Fe 片，测试 Mg 片和 Fe 片涂层厚度以及进行耐盐雾测试结果列入表 1 中，测试线路板涂层厚度以及耐摩擦测试结果列入表 2 中。

对比例 1

将线路板、Mg 片和 Fe 片放置于等离子体腔室内，将腔室抽真空至 80 毫托，通入氦气，流量 140sccm，开启等离子体放电，该预处理阶段放电功率为 180W，持续放电 300s；

往等离子体腔室内通入二丙烯酸-1,6-己二醇酯和丙烯酸苯酯(质量比 3:2)混合单体蒸汽，和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷蒸汽，单体气化温度为 180°C，流量分别均为 400ul/min,开启等离子体放电，时间 3800s，电源功率 37W，频率 65Hz，占空比 45%，形成涂层 I；

然后往等离子体腔室内通入苯基三甲氧基硅烷蒸汽和 1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯蒸汽，单体气化温度为 145°C，苯基三甲氧基硅烷蒸汽流量为 80 μ L/min，1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯蒸汽流量为 80 μ L/min；开启等离子体放电，反应时间 6000s，电源功率 180W，频率 65Hz，占空比 1%，形成涂层 II；

放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出线路板、Mg 片和 Fe 片，测试 Mg 片和 Fe 片涂层厚度以及进行耐盐雾测试结果列入表 1 中，测试线路板涂层厚度以及耐摩擦测试结果列入表 2 中。

对比例 2

将线路板、Mg 片和 Fe 片放置于等离子体腔室内，将腔室抽真空至 60 毫托，通入氦气，流量 80sccm，开启等离子体放电，该预处理阶段放电功率为 120W，持续放电 800s；

往等离子体腔室内通入二丙烯酸-1,6-己二醇酯和甲基丙烯酸苯酯(质量比 2:1)混合单体蒸汽，单体气化温度为 180°C，流量为 600ul/min,开启等离子体放电，时间 3000s，电源功率 40W，频率 45Hz，占空比 35%，形成涂层 I；

然后往等离子体腔室内通入 β -(3、4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷蒸气和 2-全氟辛基丙烯酸乙酯蒸气，单体气化温度为 180°C ， β -(3、4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷流量为 $75\mu\text{L}/\text{min}$ ，2-全氟辛基丙烯酸乙酯蒸气流量为 $75\mu\text{L}/\text{min}$ ；开启等离子体放电，反应时间 5400s ，电源功率 180W ，频率 45Hz ，占空比 1.5% ，形成涂层 II；

放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出线路板、Mg 片和 Fe 片，测试 Mg 片和 Fe 片涂层厚度以及进行耐盐雾测试结果列入表 1 中，测试线路板涂层厚度以及耐摩擦测试结果列入表 2 中。

对比例 3

将线路板、Mg 片和 Fe 片放置于等离子体腔室内，将腔室抽真空至 60 毫托，通入氦气，流量 80sccm ，开启等离子体放电，该预处理阶段放电功率为 120W ，持续放电 800s ；

往等离子体腔室内通入二丙烯酸-1,6-己二醇酯和甲基丙烯酸酯(质量比 2:1)混合单体蒸汽，单体气化温度为 180°C ，流量为 $600\mu\text{L}/\text{min}$ ，开启等离子体放电，时间 3000s ，电源功率 40W ，频率 45Hz ，占空比 35% ，形成涂层 I；

然后往等离子体腔室内通入 β -(3、4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷蒸气和 2-全氟辛基丙烯酸乙酯蒸气，单体气化温度为 180°C ， β -(3、4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷流量为 $75\mu\text{L}/\text{min}$ ，2-全氟辛基丙烯酸乙酯蒸气流量为 $75\mu\text{L}/\text{min}$ ；开启等离子体放电，反应时间 5400s ，电源功率 180W ，频率 45Hz ，占空比 1.5% ，形成涂层 II；

放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出线路板、Mg 片和 Fe 片，测试 Mg 片和 Fe 片涂层厚度以及进行耐盐雾测试结果列入表 1 中，测试线路板涂层厚度以及耐摩擦测试结果列入表 2 中。

对比例 4

将线路板、Mg 片、Fe 片放置于等离子体腔室内，将腔室抽真空至 60 毫托，通入氦气，流量 80sccm ，开启等离子体放电，该预处理阶段放电功率为 120W ，持续放电 800s ；

往等离子体腔室内通入 β -(3、4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷蒸气和 2-全氟辛基丙烯酸乙酯蒸气，单体气化温度为 180°C， β -(3、4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷流量为 75 μ L/min，2-全氟辛基丙烯酸乙酯蒸气流量为 75 μ L/min；开启等离子体放电，反应时间 16000s，电源功率 180W，频率 45Hz，占空比 1.5%，形成涂层；

放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出线路板、Mg 片、Fe 片，测试 Mg 片、Fe 片涂层厚度以及进行耐盐雾测试结果列入表 1 中，测试线路板涂层厚度以及耐摩擦测试结果列入表 2 中。

表 1 实施例 1-3、对比例 1-4 耐盐雾测试结果

	盐雾测试 (5% NaCl 溶液)					
	基材	厚度 (nm)	时间	基材	厚度 (nm)	时间
实施例 1	Fe	102	106h	Mg	108	64h
实施例 2	Fe	105	84h	Mg	100	68h
实施例 3	Fe	103	73h	Mg	106	56h
对比例 1	Fe	102	52h	Mg	103	43h
对比例 2	Fe	103	43h	Mg	105	35h
对比例 3	Fe	106	47h	Mg	103	32h
对比例 4	Fe	101	31h	Mg	102	15h

表 2 实施例 1-3、对比例 1-4 线路板耐摩擦测试结果

	基材	厚度 (nm)	失效时间
实施例 1	线路板	458	5h45min
实施例 2	线路板	460	4h32min
实施例 3	线路板	462	3h23min
对比例 1	线路板	463	2h46min
对比例 2	线路板	460	1h18min
对比例 3	线路板	456	1h35min
对比例 4	线路板	432	36min

表 3 实施例 1 手机屏片耐磨擦测试结果

手机屏片	耐磨性 (wca/oca)			
	0 次	100 次	1000 次	3000 次
	120°/80°	118°/79°	112°/75°	108°/72°

表 4 实施例 2 的电化学参数结果

测试基材	厚度(nm)	电流密度 (A/cm ²)	腐蚀电位(V)
Mg	100	9.569e ⁻⁹	-1.101
	0	5.322e ⁻⁵	-1.385

根据表 1 和表 2 的结果可知,相比于对比例 1 中,复合涂层以具有芳香环的不饱和酯类单体、酯类偶联剂单体以及一般的有机硅烷单体的等离子体形成的涂层作为里层,以含氟丙烯酸酯类单体和具有芳香基的有机硅烷单体的等离子体形成的涂层作为外层,对比例 2 中,复合涂层的里层不含有机硅烷单体,其以具有芳香环的不饱和酯类单体、酯类偶联剂单体的等离子体形

成的涂层作为里层，以含氟丙烯酸酯类单体和具有环氧基的有机硅烷单体的等离子体形成的涂层作为外层，对比例 3 中，复合涂层以不具有芳香环的不饱和酯类单体、酯类偶联剂单体以及具有芳香基的有机硅烷单体的等离子体形成的涂层作为里层，以含氟丙烯酸酯类单体和具有环氧基的有机硅烷单体的等离子体形成的涂层作为外层，对比例 4 中，由含氟丙烯酸酯类单体和具有环氧基的有机硅烷单体的等离子体形成的涂层，实施例 1-3 中复合涂层以具有芳香环的不饱和酯类单体、酯类偶联剂单体以及具有芳香基或环氧基的有机硅烷单体的等离子体形成的涂层作为里层，以含氟丙烯酸酯类单体和具有芳香基或环氧基的有机硅烷单体的等离子体形成的涂层作为外层，具有更优的耐盐雾测试结果和耐摩擦测试结果，表明实施例 1-3 的复合涂层具有最为优异的防腐性能和耐磨性能。

根据表 3 的结果可知，实施例 1 的复合涂层作为手机屏防护涂层，即使摩擦 3000 次，依然具有十分优异的防水防油性能。

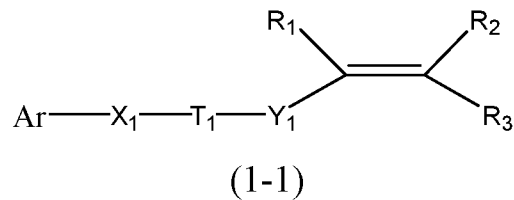
根据表 4 的电化学参数结果可知，未涂层 Mg 片在 3.6%NaCl 中性溶液中的耐蚀性很差，发生了电化学腐蚀，阳极反应为镁的失电子溶解过程，阴极反应是水的得电子析氢过程。实验发现，未涂层 Mg 片自腐蚀电位为 -1.385 V，具有复合涂层的 Mg 片的自腐蚀电位 -1.101 V，腐蚀电位降低了 26%，耐腐蚀性增强，同时镀有镀层的 Mg 片的电流密度 $9.569 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ，相对于未涂层 Mg 片电流密度降低了 4 个数量级。说明镀有涂层的 Mg 片防护性能较好。

虽然本发明披露如上，但本发明并非限于此。任何本领域技术人员，在不脱离本发明的精神和范围内，均可作各种更动与修改，因此本发明的保护范围应当以权利要求所限定的范围为准。

权 利 要 求

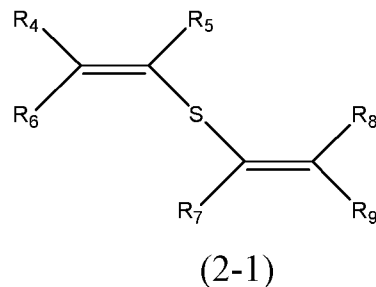
1. 一种复合涂层，其特征在于，所述复合涂层包括沉积于基材上的涂层I，所述涂层I由包含单体 α 、单体 β 和单体 γ 的等离子体形成的等离子体聚合涂层；

所述单体 α 具有式(1-1)所示的结构，



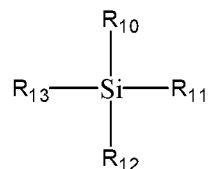
其中，Ar为带芳环的结构，T₁为-O-C(O)-或-C(O)-O-，X₁为连接部分，Y₁为连接部分，R₁、R₂和R₃分别独立的选自为氢原子、卤素原子、C₁-C₁₀的烷基或C₁-C₁₀的卤原子取代烷基；

所述单体 β 具有式(2-1)所示的结构，



其中，S中含有一个以上的-O-C(O)-或-C(O)-O-，R₄、R₅、R₆、R₇、R₈和R₉分别独立的选自为氢原子、卤素原子、C₁-C₁₀的烷基或C₁-C₁₀的卤原子取代烷基；

所述单体 γ 具有式(3-1)所示的结构，

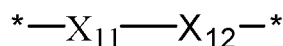


- 25 -

(3-1)

其中, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃基、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃氧基或 C_4 - C_{20} 的取代或未取代的芳香基, 其中, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 中的至少一个包含环氧基或为 C_4 - C_{20} 的芳香基。

2. 根据权利要求 1 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 分别独立的选自于氢原子或甲基。
3. 根据权利要求 1 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述 X_1 为下式 (1-2) 所示的结构,

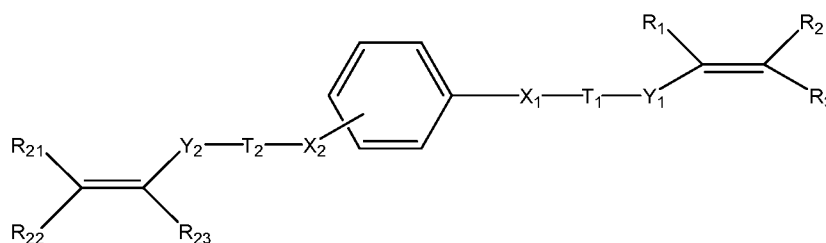


(1-2)

其中, X_{11} 为连接键、-O-或-C(O)-, X_{12} 为连接键、 C_1 - C_{10} 的亚烷基或 C_1 - C_{10} 的卤原子取代亚烷基;

所述 Y_1 为连接键、 C_1 - C_{10} 的亚烷基或 C_1 - C_{10} 的卤原子取代亚烷基。

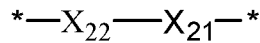
4. 根据权利要求 1 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述 Ar 为苯环结构或带有取代基的苯环结构。
5. 根据权利要求 4 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述单体 α 具有式 (1-3) 所示的结构,



(1-3)

其中, T_2 为 -O-C(O)-或 -C(O)-O-, X_2 为连接部分, Y_2 为连接部分; R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 分别独立的选自为氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{10} 的烷基或 C_1 - C_{10} 的卤原子取代烷基。

6. 根据权利要求 5 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述 X_2 为下式 (1-4) 所示的结构,

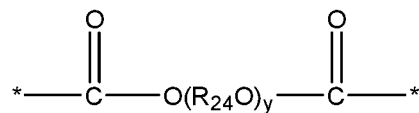


(1-4)

其中, X_{21} 为连接键、-O-或-C(O)-, X_{22} 为连接键、 C_1-C_{10} 的亚烷基或 C_1-C_{10} 的卤原子取代亚烷基;

所述 Y_2 为连接键、 C_1-C_{10} 的亚烷基或 C_1-C_{10} 的卤原子取代亚烷基。

7. 根据权利要求 5 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述 R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 分别独立的选自为氢原子或甲基。
8. 根据权利要求 1 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述单体 α 选自于丙烯酸-2-苯氧基乙酯、丙烯酸苯酯、对苯二甲酸二烯丙酯或甲基丙烯酸苯酯中的至少一个。
9. 根据权利要求 1 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述 S 中含有 -O-C(O)-或 -C(O)-O-共两个, x 在 4 以上。
10. 根据权利要求 1 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述 S 具有式 (2-2) 所示的结构,



(2-2)

其中, R_{24} 为 C_2-C_{10} 的亚烷基或 C_2-C_{10} 的卤原子取代亚烷基, y 为 0 到 10 的整数。

11. 根据权利要求 1 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述单体 β 选自于二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、甲基丙烯酸酐、二丙-2-烯基-2-亚甲基丁二酸酯、2-亚苄基丙二酸二丙-2-烯基酯或二烯丙基丙二酸二乙酯中的至少一个。

一种或几种。

16. 根据权利要求 1 或 12 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 的烃基、 C_1 - C_{20} 的带有环氧结构取代基的烃基、 C_1 - C_{20} 的烃氧基、 C_1 - C_{20} 的带有环氧结构取代基的烃氧基或 C_6 - C_{20} 的芳基。
17. 根据权利要求 16 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_4 的烷烃基、 C_1 - C_4 的烷烃氧基、 C_1 - C_4 的烯烃基、 C_1 - C_4 的烯烃氧基或 C_6 - C_{20} 的芳基; 其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 中的至少一个为 C_6 - C_{20} 的芳基, R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 中的至少一个为 C_6 - C_{20} 的芳基。
18. 根据权利要求 17 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述芳基为苯基。
19. 根据权利要求 18 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述单体 γ 和单体 ε 分别独立的选自于苯基三氯硅烷、氯二苯基硅烷、二苯二氯硅烷、三苯基乙烯基硅烷、二苯基二乙烯基硅烷、苯基三乙烯基硅烷、甲基苯基二乙烯基硅烷、二甲基苯基乙烯基硅烷、甲氧基三苯基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷或苯基三甲氧基硅烷中的一种或几种。
20. 根据权利要求 16 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_4 的烷烃基、 C_1 - C_4 的烷烃氧基、 C_1 - C_4 的烯烃基、 C_1 - C_4 的烯烃氧基、 C_2 - C_{10} 的环氧烃氧基或 C_2 - C_{10} 的环氧烃基; 其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 中的至少一个为 C_2 - C_{10} 的环氧烃氧基或 C_2 - C_{10} 的环氧烃基, R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 中的至少一个为 C_2 - C_{10} 的环氧烃氧基或 C_2 - C_{10} 的环氧烃基。
21. 根据权利要求 20 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述环氧为脂环族环氧。
22. 根据权利要求 20 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述单体 γ 和单体 ε 分别独立的选自于 3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二乙氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷或 2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷中的一种或几种。
23. 根据权利要求 1 所述的复合涂层, 其特征在于, 所述基材为金属、塑料、

织物、玻璃、电气组件、光学仪器或电气部件。

24.一种权利要求 1-23 中任意一项所述复合涂层的制备方法,其特征在于,包括:

提供基材,将基材置于等离子体反应腔室内,抽真空至 20-250 毫托,并通入惰性气体 He、Ar、O₂ 或几种的混合气体;

将单体 α 、单体 β 和单体 γ 的蒸汽导入到反应腔室内,开启等离子体放电,形成等离子体聚合涂层I。

25.根据权利要求 24 所述复合涂层的制备方法,其特征在于,所述方法还包括:将单体 δ 和单体 ε 的蒸汽导入到反应腔室内,开启等离子体放电,在涂层I上形成等离子体聚合涂层II。

26.根据权利要求 24 或 25 所述复合涂层的制备方法,其特征在于,所述等离子体为脉冲等离子体。

27.根据权利要求 26 所述复合涂层的制备方法,其特征在于,所述脉冲等离子体通过施加脉冲电压放电产生,其中,脉冲功率为 10W-300W,脉冲频率为 15Hz-60kHz,脉冲占空比为 1%~85%,等离子体放电时间为 100s-36000s。

28.一种器件,其特征在于,所述器件的至少部分表面具有权利要求 1-23 中任意一项所述的复合涂层。

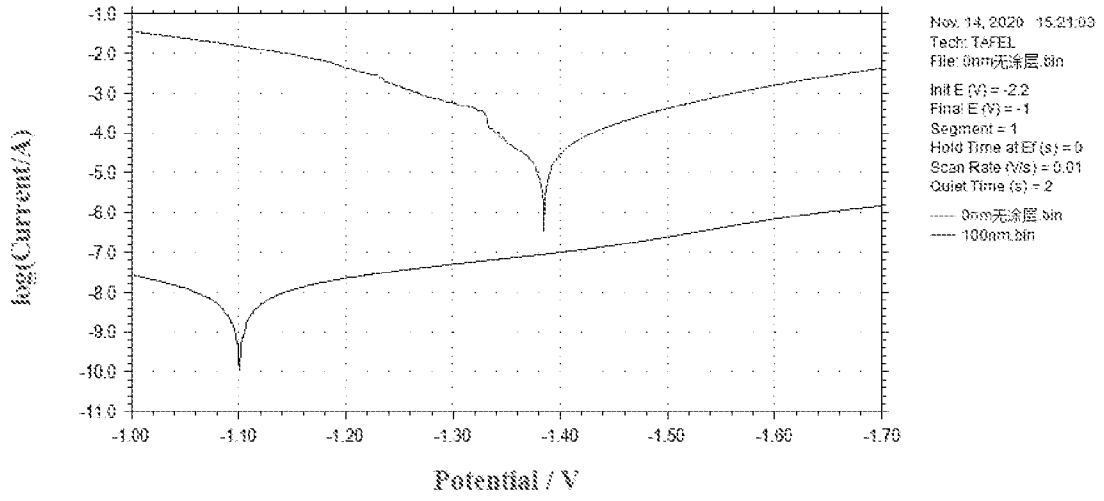


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/124797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C09D 135/02(2006.01)i; C09D 183/06(2006.01)i; C09D 133/16(2006.01)i; C09D 5/08(2006.01)i; C08F 222/14(2006.01)i; C08F 20/18(2006.01)i; C08F 120/24(2006.01)i; B05D 1/00(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D; C08F; B05D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS; CNTXT; DWPI; WPABS; CNKI; USTXT; EPTXT; WOTXT; ISI Web of Knowledge; 万方, WANFANG; 超星读秀, DUXIU; 江苏菲沃泰纳米科技, 宗坚, 涂层, 等离子体沉积, 硅烷, 芳香基, 酯类, 偶联剂, 环氧基, 防腐, 耐磨, 放电, 脉冲, 基材, coating, layer, plasma deposition, CVD, silane, aromatic, epoxy, ester, coupling agent, protect+, anticorrosive, wear, abrasion, resist+, discharge, pulse, base		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 113025096 A (JIANGSU FAVORED NANO TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 June 2021 (2021-06-25) claims 1-22	1-28
Y	CN 112980223 A (JIANGSU FAVORED NANO TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 June 2021 (2021-06-18) claims 1-30	1-28
Y	CN 113369107 A (JIANGSU FAVORED NANO TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 September 2021 (2021-09-10) description, paragraphs 150-155	1-28
A	CN 111672719 A (JIANGSU FAVORED NANO-TECH CO., LTD.) 18 September 2020 (2020-09-18) entire document	1-28
A	CN 109922952 A (CORNING INC.) 21 June 2019 (2019-06-21) entire document	1-28
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 December 2022		Date of mailing of the international search report 15 December 2022
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/124797

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113025096	A	25 June 2021	WO	2022183974	A1	09 September 2022
CN	112980223	A	18 June 2021	CN	112980223	B	21 December 2021
				WO	2022183975	A1	09 September 2022
CN	113369107	A	10 September 2021	US	2020283903	A1	10 September 2020
				TW	202012676	A	01 April 2020
				US	2020283904	A1	10 September 2020
				EP	3787804	A1	10 March 2021
				US	2019337012	A1	07 November 2019
				US	2020291524	A1	17 September 2020
				US	2022205103	A1	30 June 2022
				US	2019338421	A1	07 November 2019
				WO	2019213664	A1	07 November 2019
				KR	20210005072	A	13 January 2021
				JP	2021520446	A	19 August 2021
				TW	202003911	A	16 January 2020
				BR	112020020610	A2	12 January 2021
				CN	111372692	A	03 July 2020
				US	11041244	B2	22 June 2021
				VN	75805	A	25 February 2021
				EP	3787804	A4	09 February 2022
CN	111672719	A	18 September 2020	CN	111672719	B	08 February 2022
CN	109922952	A	21 June 2019	KR	20190039327	A	10 April 2019
				SG	11201901743W	A	28 March 2019
				TW	202216444	A	01 May 2022
				WO	2018044837	A1	08 March 2018
				US	2019176435	A1	13 June 2019
				TW	201825623	A	16 July 2018
				US	2021362470	A1	25 November 2021
				JP	2019531946	A	07 November 2019
				US	11097509	B2	24 August 2021
WO	2010105829	A1	23 September 2010	EP	2408947	A1	25 January 2012
				US	2012009231	A1	12 January 2012

<p>A. 主题的分类</p> <p>C09D 135/02(2006.01)i; C09D 183/06(2006.01)i; C09D 133/16(2006.01)i; C09D 5/08(2006.01)i; C08F 222/14(2006.01)i; C08F 20/18(2006.01)i; C08F 120/24(2006.01)i; B05D 1/00(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C09D; C08F; B05D</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS; CNTXT; DWPI; WPABS; CNKI; USTXT; EPTXT; WOTXT; ISI Web of Knowledge; 万方; 超星读秀; 江苏菲沃泰纳米科技, 宗坚, 涂层, 等离子体沉积, 硅烷, 芳香基, 酯类, 偶联剂, 环氧基, 防腐, 耐磨, 放电, 脉冲, 基材, coating, layer, plasma deposition, CVD, silane, aromatic, epoxy, ester, coupling agent, protect+, anticorrosive, wear, abrasion, resist+, discharge, pulse, base</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 113025096 A (江苏菲沃泰纳米科技股份有限公司) 2021年6月25日 (2021 - 06 - 25) 权利要求1-22</td> <td>1-28</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112980223 A (江苏菲沃泰纳米科技股份有限公司) 2021年6月18日 (2021 - 06 - 18) 权利要求1-30</td> <td>1-28</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 113369107 A (江苏菲沃泰纳米科技股份有限公司) 2021年9月10日 (2021 - 09 - 10) 说明书第150-155段</td> <td>1-28</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111672719 A (江苏菲沃泰纳米科技有限公司) 2020年9月18日 (2020 - 09 - 18) 全文</td> <td>1-28</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109922952 A (康宁股份有限公司) 2019年6月21日 (2019 - 06 - 21) 全文</td> <td>1-28</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2010105829 A1 (HERBERT ANTHONY 等) 2010年9月23日 (2010 - 09 - 23) 全文</td> <td>1-28</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 113025096 A (江苏菲沃泰纳米科技股份有限公司) 2021年6月25日 (2021 - 06 - 25) 权利要求1-22	1-28	Y	CN 112980223 A (江苏菲沃泰纳米科技股份有限公司) 2021年6月18日 (2021 - 06 - 18) 权利要求1-30	1-28	Y	CN 113369107 A (江苏菲沃泰纳米科技股份有限公司) 2021年9月10日 (2021 - 09 - 10) 说明书第150-155段	1-28	A	CN 111672719 A (江苏菲沃泰纳米科技有限公司) 2020年9月18日 (2020 - 09 - 18) 全文	1-28	A	CN 109922952 A (康宁股份有限公司) 2019年6月21日 (2019 - 06 - 21) 全文	1-28	A	WO 2010105829 A1 (HERBERT ANTHONY 等) 2010年9月23日 (2010 - 09 - 23) 全文	1-28
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	CN 113025096 A (江苏菲沃泰纳米科技股份有限公司) 2021年6月25日 (2021 - 06 - 25) 权利要求1-22	1-28																					
Y	CN 112980223 A (江苏菲沃泰纳米科技股份有限公司) 2021年6月18日 (2021 - 06 - 18) 权利要求1-30	1-28																					
Y	CN 113369107 A (江苏菲沃泰纳米科技股份有限公司) 2021年9月10日 (2021 - 09 - 10) 说明书第150-155段	1-28																					
A	CN 111672719 A (江苏菲沃泰纳米科技有限公司) 2020年9月18日 (2020 - 09 - 18) 全文	1-28																					
A	CN 109922952 A (康宁股份有限公司) 2019年6月21日 (2019 - 06 - 21) 全文	1-28																					
A	WO 2010105829 A1 (HERBERT ANTHONY 等) 2010年9月23日 (2010 - 09 - 23) 全文	1-28																					
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年12月1日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年12月15日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>王萌</p> <p>电话号码 (86-512)88997880</p>																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/124797

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	113025096	A	2021年6月25日	WO	2022183974	A1	2022年9月9日
CN	112980223	A	2021年6月18日	CN	112980223	B	2021年12月21日
				WO	2022183975	A1	2022年9月9日
CN	113369107	A	2021年9月10日	US	2020283903	A1	2020年9月10日
				TW	202012676	A	2020年4月1日
				US	2020283904	A1	2020年9月10日
				EP	3787804	A1	2021年3月10日
				US	2019337012	A1	2019年11月7日
				US	2020291524	A1	2020年9月17日
				US	2022205103	A1	2022年6月30日
				US	2019338421	A1	2019年11月7日
				WO	2019213664	A1	2019年11月7日
				KR	20210005072	A	2021年1月13日
				JP	2021520446	A	2021年8月19日
				TW	202003911	A	2020年1月16日
				BR	112020020610	A2	2021年1月12日
				CN	111372692	A	2020年7月3日
				US	11041244	B2	2021年6月22日
				VN	75805	A	2021年2月25日
				EP	3787804	A4	2022年2月9日
CN	111672719	A	2020年9月18日	CN	111672719	B	2022年2月8日
CN	109922952	A	2019年6月21日	KR	20190039327	A	2019年4月10日
				SG	11201901743W	A	2019年3月28日
				TW	202216444	A	2022年5月1日
				WO	2018044837	A1	2018年3月8日
				US	2019176435	A1	2019年6月13日
				TW	201825623	A	2018年7月16日
				US	2021362470	A1	2021年11月25日
				JP	2019531946	A	2019年11月7日
				US	11097509	B2	2021年8月24日
WO	2010105829	A1	2010年9月23日	EP	2408947	A1	2012年1月25日
				US	2012009231	A1	2012年1月12日