



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105612165 B

(45)授权公告日 2018.05.25

(21)申请号 201480053859.7

(72)发明人 裘再明 J·S·拉托雷

(22)申请日 2014.09.23

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105612165 A

代理人 陈长会

(43)申请公布日 2016.05.25

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C07F 7/18(2006.01)

61/886,842 2013.10.04 US

C08G 77/24(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.03.29

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/056865 2014.09.23

CN 102149720 A,2011.08.10,

CN 1665769 A,2005.09.07,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/050740 EN 2015.04.09

CN 1180706 A,1998.05.06,

EP 1659126 A1,2006.05.24,

CN 101501046 A,2009.08.05,

CN 101701023 A,2010.05.05,

(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

审查员 姜平元

权利要求书2页 说明书20页

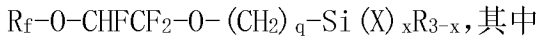
(54)发明名称

氟代烷基硅烷及其涂层

(57)摘要

本公开描述了一种由下式表示的新型氟代烷基硅烷： $R_f-O-CH_2CF_2-O-(CH_2)_n-Si(R)_xX_3-x$ ，其中 R_f 为全氟烷基基团，任选地被一个或多个链中-Q-、-S-或-NR^{f1}-杂原子取代，其中 R_f^1 为全氟烷基；X为能水解基团；R为C₁-C₄烷基基团；n为至少3；并且x为1至3。

1. 一种由下式表示的氟代烷基硅烷:



R_f 为全氟烷基基团, 任选地被一个或多个链中 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR_f^1$ -杂原子取代, 其中 R_f^1 为全氟烷基;

X为能水解基团;

R为 C_1 - C_4 烷基基团;

q为至少6; 并且

x为1至3。

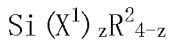
2. 根据权利要求1所述的氟代烷基硅烷, 其中 R_f 由式 $C_nF_{2n+1}-(O-C_mF_{2m})_p-$ 表示, 其中n为至少1, m为至少2, 并且p可为零或1至10的数。

3. 根据权利要求1所述的氟代烷基硅烷, 其中 R_f 由式 $C_nF_{2n+1}N(C_{2o}F_{2o+1})-C_mF_{2m}-$ 表示, 其中n为至少1, o为至少1, 并且m为至少2。

4. 根据权利要求1所述的氟代烷基硅烷, 其中 R_f 选自 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 和 $CF_3O(CF_2)_3$; q为6以及更大; 并且X选自 Cl 、 OCH_3 、 OCH_2CH_3 、 $OCH_2CH_2CH_3$ 和 $OCH(CH_3)_2$ 。

5. 一种涂料组合物, 所述涂料组合物包含根据权利要求1至4中任一项所述的氟代烷基硅烷、溶剂、以及任选的酸催化剂和任选的无机氧化物颗粒填料。

6. 根据权利要求5所述的涂料组合物, 所述涂料组合物还包含一种或多种由下式表示的硅烷交联剂:



其中每个 X^1 独立地为羟基、能水解基团、或它们的组合; 每个 R^2 独立地为 C_1 - C_4 烷基基团; z为整数一至四。

7. 根据权利要求5所述的涂料组合物, 所述涂料组合物包含1重量百分比至20重量百分比的硅烷交联剂。

8. 根据权利要求5所述的涂料组合物, 所述涂料组合物在有机溶剂中包含:

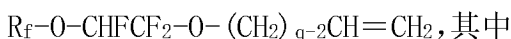
a) 0.25重量%至10重量%的氟代烷基硅烷,

b) 0重量%至20重量%的二氧化硅,

c) 0重量%至20重量%的硅烷交联剂,

d) 0重量%至10重量%的酸催化剂。

9. 一种制备根据权利要求1所述的氟代烷基硅烷的方法, 所述方法包括以下步骤: 在硅氢化催化剂存在下, 使由下式表示的氟化化合物:



R_f 为全氟烷基基团, 任选地被一个或多个链中 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR_f^1$ -杂原子取代, 其中 R_f^1 为全氟烷基;

与由下式表示的含氢硅烷进行硅氢化反应:



X为能水解基团;

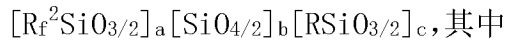
R为 C_1 - C_4 烷基基团; 并且

x为1至3。

10. 一种涂覆制品, 所述涂覆制品包含基材和处于基材的表面上的已固化的根据权利要求

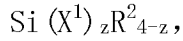
要求5所述的涂料组合物。

11. 根据权利要求10所述的涂覆制品,其中所述涂料由以下通式表示:



R_f^2 为 $\text{R}_f\text{-O-CHF}_2\text{-O-(CH}_2)_q\text{-}$,其为衍生自根据权利要求1所述的氟代烷基硅烷的单元,其中下标“x”为3;

$[\text{SiO}_{4/2}]$ 为衍生自具有四个能水解基团的交联硅烷的单元; $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 为衍生自由下式表示的交联硅烷的单元:



其中 X^1 为能水解基团, z 为3且 R^2 为 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基基团;并且下标 a 、 b 和 c 为对应于各单元的重量百分比的数。

氟代烷基硅烷及其涂层

技术领域

[0001] 本发明涉及处理基材 (尤其是具有硬质表面的基材, 诸如例如陶瓷或玻璃) 以赋予其表面斥水性、斥油性、斥污性和/或斥垢性的方法, 并且在其它方面, 本发明涉及用于该方法中的组合物及由此处理的基材。

背景技术

[0002] 有许多含氟化合物组合物已被用作涂料组合物, 从而用于施加至基材 (例如, 硬质表面基材和纤维基材) 以赋予低表面能特性诸如斥油性和/或斥水性 (疏油性和/或疏水性)。但是, 当用于涂层或膜中时, 许多含氟化合物材料往往会扩散到涂层或膜的表面, 并且随时间推移而减损 (例如, 由于对表面的反复清洁造成)。这已导致使用具有反应性基团或官能团的含氟化合物衍生物 (例如, 全氟聚醚硫醇、硅烷、磷酸酯和丙烯酸酯), 以允许共价连接至涂层、膜或基材表面。

[0003] 已使用 (单独地或与其它材料组合地) 具有一个或多个含氟化合物基团的硅烷化合物来制备用于基材诸如玻璃和陶瓷的表面处理组合物。此类硅烷化合物通常包含一个或多个能水解基团和至少一个多氟化烷基或聚醚基团。

[0004] 已开发众多含氟化合物表面处理剂, 并且在其施加于基材的容易性方面 (例如, 由于粘度和/或在溶剂中的溶解度的差异造成, 一些处理甚至需要昂贵的气相沉积或多个施加步骤)、在其必需的固化条件方面 (例如, 一些需要相当高的固化温度并持续相当长的时间段)、在其排斥程度方面、在其清洁的容易性方面、在其光学清晰度方面和/或在其耐久性方面 (例如, 在其耐化学性、耐磨性和/或耐溶剂性方面) 不同。许多含氟化合物表面处理剂还至少具有一定程度的基材专用性, 这要求生产出多种组合物以确保附着于不同的基材。

发明内容

[0005] 因此, 我们认识到, 对于能满足多种不同的表面处理应用的性能要求的表面处理方法 (以及用于其中的含氟化合物组合物), 存在着持续的需求。此类方法优选将是简单的、成本效益性高的、与现有的制造方法相容和/或能够赋予多种不同的基材排斥性 (优选耐久、定制的排斥性)。

[0006] 简而言之, 在一个方面, 本发明提供了一种新型氟代烷基硅烷。在另一个方面, 本公开提供了一种涂料组合物, 其包含具有如由后退水接触角测量的高斥水性的氟代烷基硅烷。在另一个方面, 本公开提供了一种用于制备具有独特间隔连接基团的氟代烷基硅烷的实用方法。在另一个方面, 本公开提供了一种表面处理方法, 该方法包括 (a) 提供了具有至少一个主表面的至少一个基材; 用涂料组合物涂覆该表面; 以及使该涂料固化。在另一个方面, 本公开提供了具有高水接触角 (尤其是后退斥水性) 的涂覆制品。

具体实施方式

[0007] 本公开提供了由下式表示的氟代烷基硅烷:

[0008] $R_f-O-CHF_2-O-(CH_2)_q-Si(X)_xR_{3-x}$, I

[0009] 其中

[0010] R_f 为全氟烷基基团,任选地被一个或多个链中-O-、-S-或-NR^{f1}-杂原子取代,其中 R_f^1 为全氟烷基,优选地C₁-C₆全氟烷基;

[0011] X为能水解基团;

[0012] R为烷基基团或芳基基团;

[0013] q为至少3;并且

[0014] x为1至3。

[0015] R_f 基团可为直链或支链的并且由下式表示:

[0016] C_nF_{2n+1} -,其中n为至少1,优选地至少3,更优选地3至6;或可为

[0017] $C_nF_{2n+1}(O-C_mF_{2m})_p$ -,其中n为至少1,m为至少2,并且p可为1至10的数;

[0018] 或 $C_nF_{2n+1}N(C_oF_{2o+1})-C_mF_{2m}$ -,其中n为至少1,o为至少1,并且m为至少2。优选地,全氟烷基或全氟亚烷基基团(例如 C_nF_{2n+1} -, C_oF_{2o+1} 或 $-C_mF_{2m}$ -)各自选自C₃-C₆。

[0019] 已报道某些含全氟辛基的化合物(C₈F₁₇-)可趋于生物富集在活体中;这种趋势已引为有关一些含氟化合物组合物的潜在担忧。例如,参见U.S.5,688,884(Baker等人)。因此,人们期望一种含氟组合物,其在从生物体系中更有效消除的同时有效提供期望功能特性(例如,斥水性和斥油性,表面活性剂特性等)。然而,已宣称具有六个或更多个碳的由式F(CF₂)_n-表示的全氟烷基基团具有获得可用性能的自对准能力,而较短的链(例如C₄F₉-)缺少良好性能所需的自对准。参见Phillips和Dettree,J.Col以及Interface Sci.,第56(2)卷,1976年8月。

[0020] 因此,对于提供较短链的全氟烷基组合物(其具有较低的生物累积,同时保持必需的性能)仍然存在挑战。

[0021] 在一些优选的实施例中,本发明的氟代烷基硅烷化合物和涂料组合物即便具有较短的C₃-C₆全氟烷基基团,却仍提供了必要的性能。此外,与较长链(C₈)同系物相比,短链全氟羧酸(假定的中间降解产物)具有较低的毒性和较低的生物累积。鉴于这些原因, R_f 基团优选地选自C₃-C₆全氟烷基(和/或全氟亚烷基)基团。

[0022] 在一些优选的实施例中,n为至少6,即至少-C₆H₁₂-亚烷基。已观察到,在间隔亚烷基为至少6个碳时,获得了优异的排斥性,如由后退接触角所测量的。

[0023] X基团可为相同的或不同的,并且能够水解(例如,在水存在下,任选地在酸条件或碱条件下)产生能够进行缩合反应的基团(例如,羟基甲硅烷基基团)。有利地,每个X独立地选自羟基、卤素、烷氧基、酰氧基、芳氧基、以及它们的组合;最有利地,每个X独立地为烷氧基。应当理解,X基团将在水或水分存在下水解,并且X基团的一些部分可被水解为-OH基团,其随后可经由脱水缩合反应彼此连接或与含羟基的基材表面连接而形成硅氧烷。

[0024] 在一些优选的实施例中,烷氧基为-OR³,并且酰氧基为-OC(O)R³,其中每个R³独立地为低级烷基基团(C₁-C₆)。对于某些实施例,R³优选地为C₁₋₆烷基,并且更优选地C₁₋₄烷基。R³可为直链或支化的烷基基团。在一些优选的实施例中,芳氧基为-OR⁴,其中R⁴为芳基,任选地包含一个或多个独立地选择的C₁₋₄烷基的取代基。对于某些实施例,R⁴优选地为未取代的或取代的C₆₋₁₂芳基。

[0025] 优选的氟代烷基硅烷包括下列那些,其中 R_f 为短(C₁-C₆)全氟烷基和全氟烷氧基烷

基基团, q 为 6 或更大, 并且 X 选自 $C1$ 、 OCH_3 、 OCH_2CH_3 、 $OCH_2CH_2CH_3$ 或 $OCH(CH_3)_2$ 。优选的 R_f 选自 CF_3 、 CF_3CF_2 、 $n-C_3F_7$ 和 $CF_3OCF_2CF_2CF_2$ 。

[0026] 式 I 的化合物可通过在硅氢化催化剂存在下, 使由下式表示的氟化化合物:

[0027] $R_f-O-CHFCH_2-O-(CH_2)_{q-2}CH=CH_2$ II

[0028] 与由下式表示的含氢硅烷进行硅氢化反应来制备:

[0029] $H-Si(X)_xR_{3-x}$, III

[0030] 其中

[0031] R_f 为全氟烷基基团, 任选地被一个或多个链中 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR_f^1-$ 杂原子取代, 其中 R_f^1 为全氟烷基, 优选地 C_1-C_6 全氟烷基;

[0032] X 为能水解基团;

[0033] R 为烷基基团或芳基基团;

[0034] q 为至少 3; 并且

[0035] x 为 1 至 3。

[0036] 许多专利提出钴、铈、镍、钨或铂的多种络合物作为催化剂用于含硅键合的氢的化合物 (诸如式 III) 和含末端脂族不饱和基团的化合物之间的氢化硅烷化。例如, U.S. 4, 288, 345 (Ashby 等人) 公开了在氢化硅烷化反应中作为催化剂的铂-硅氧烷络合物。美国专利 3, 715, 334、3, 775, 452 和 3, 814, 730 (Karstedt 等人) 中公开了在氢化硅烷化反应中作为催化剂的另外铂-硅氧烷络合物。U.S. 3, 470, 225 (Knorre 等人) 公开了有机硅化合物的制备, 通过使用经验式 $PtX_2(RCOCR'COR'')_2$ (其中 X 为卤素, R 为烷基, R' 为氢或烷基, 并且 R'' 为烷基或烷氧基) 的铂化合物向包含至少一个非芳族双或三碳-碳键的有机化合物中添加含硅键合的氢的化合物。

[0037] 在上述专利中所公开的催化剂通过其高催化活性来表征。用于加速前述热活化加成反应的其它铂络合物包括: 具有式 $(PtCl_2C_3H_6)_2$ 的铂环丁烷络合物 (U.S. 3, 159, 662, Ashby); 亚铂盐和烯烃的络合物 (U.S. 3, 178, 464, Pierpoint); 通过使氯铂酸与醇、醚、醛或它们的混合物反应而制备的含铂络合物 (U.S. 3, 220, 972, Lamoreaux); 选自三甲基碘化铂和六甲基二铂的铂化合物 (U.S. 3, 313, 773, Lamoreaux); 烃基或卤烃基膦-卤化铂 (II) 络合物 (U.S. 3, 410, 886, Joy); 六甲基-二吡啶-二碘化铂 (U.S. 3, 567, 755, Seyfried 等人); 由氯铂酸与具有至多 15 个碳原子的酮反应而获得的铂固化催化剂 (U.S. 3, 814, 731, Nitzsche 等人); 具有通式 $(R')PtX_2$ 的铂化合物, 其中 R' 为具有两个脂族碳-碳双键的环烃自由基或取代环烃自由基, 并且 X 为卤素或烷基自由基 (U.S. 4, 276, 252, Kreis 等人); 铂炔烃络合物 (U.S. 4, 603, 215, Chandra 等人); 铂烯烃环己烯络合物 (U.S. 4, 699, 813, Cavezzan); 和通过氢化硅或硅氧烷氢化物以及铂 (0) 或铂 (II) 络合物之间的反应提供的胶态氢化硅烷化催化剂 (U.S. 4, 705, 765, Lewis)。

[0038] 尽管这些铂络合物和多种其它的络合物在用于加速硅氢化反应的处理中用作催化剂, 但用于促进这些化合物之间通过紫外线或可见光辐射活化的加成反应的处理在某些情况下可以为优选的。可用于引发紫外线辐射活化的硅氢化反应的铂络合物已经公开, 例如铂偶氮络合物 (U.S. 专利 4, 670, 531, Eckberg); $(\eta^4$ -环辛二烯) 二芳基铂络合物 (U.S. 4, 530, 879, Drahnak); 和 $(\eta^5$ -环戊二烯基) 三烷基铝络合物 (U.S. 4, 510, 094, Drahnak)。其它可通过紫外线辐射固化的组合物包括描述于 U.S. 4, 640, 939 和 4, 712, 092 中以及欧洲专利

申请0238033中的那些。U.S.4,916,169 (Boardman等人)描述了通过可见光辐射活化的氢化硅烷化反应。U.S.6,376,569 (Oxman等人)描述了用于含硅键合的氢的化合物与含脂族不饱和基团的化合物的光化辐射活化的加成反应的方法,所述加成称为氢化硅烷化,改进包括使用(η^5 -环戊二烯基)三(σ -脂族)铂络合物作为铂氢化硅烷化催化剂并且作为反应促进剂,自由基光引发剂能够吸收光化辐射,即,具有约200nm至约800nm波长范围的光。作为敏化剂,该方法还可以采用吸收光化辐射并且能够将能量传递到前述铂络合物或铂络合物/自由基光引发剂组合的化合物,使得一旦暴露于光化辐射就引发氢化硅烷化反应。该方法既适用于低分子量化合物的合成又适用于高分子量化合物(例如聚合物)的固化。

[0039] 优选的式III的含氢硅烷选自H-SiCl₃、H-Si(OMe)₃和H-Si(OCH₂CH₃)₃。

[0040] 继而,式II的不饱和氟代烷基化合物可通过在碱催化剂存在下,使由下式表示的化合物:

[0041] $R_f-O-CF=CF_2$ IV

[0042] 与由下式表示的化合物进行反应来制备:

[0043] $H-O-(CH_2)_{q-2}CH=CH_2$, V

[0044] 如US20050113609中所述,

[0045] 并且其中q和R_f如先前所定义。

[0046] 反之,根据描述于US 6255536 (Worm等人)的技术(其以引用方式并入本文),可通过全氟化酰氟至六氟环氧丙烷的氟离子催化加成然后脱羧来制备式IV的全氟乙烯基醚。全氟化酰氟可通过与金属氟化物反应从六氟环氧丙烷获得。另选地,全氟化酰氟可通过本领域中已知的醇、酸或酯的电化学氟化来制备,例如US6482979 (Hintzer等人)所描述的,其以引用方式并入本文。

[0047] 可商购获得的式IV的全氟乙烯基醚为例如CF₃OCF=CF₂、CF₃CF₂CF₂OCF=CF₂和CF₃OCF₂CF₂CF₂OCF=CF₂。

[0048] 一般地,为了易于使用,涂料以0.01重量%至50重量%;优选地0.1重量%至20重量%的浓度在单一溶剂或混合溶剂中配制。

[0049] 对于涂料的交联或固化,水分是必要的,通过向涂料制剂添加有限的水或者在涂覆于基材上之后从空气中吸收水分。为了加速固化,制剂中可任选地存在酸或碱催化剂。

[0050] 在一些实施例中,涂料组合物还可包含氟代烷基硅烷的交联剂。一类可用的交联剂包括可由以下通式表示的化合物:

[0051] $Si(X^1)_zR^2_{4-z}$ VI

[0052] 其中每个X¹独立地为羟基、能水解基团、或它们的组合;每个R²独立地为C₁-C₄烷基基团;z为整数1、2、3或4。优选的X¹和R²包括上文针对式I的X和R基团示出的那些。可以宽范围(例如,约1重量百分比至20重量百分比)中的任何量在表面处理组合物中包含交联剂,具体取决于例如特定的应用和期望的特性。最优选的是四烷氧基硅烷,诸如可商购获得的四乙氧基硅烷,单独或与三烷氧基硅烷的混合物。

[0053] 涂料组合物中可使用多种无功能的无机氧化物粒子溶液或分散体。这些粒子通常为基本上球形的且粒度相对均一。通过共混两次或更多次基本上单分散的分布,获得可具有基本上单分散的粒度分布或多峰分布的粒子。这些无机氧化物粒子通常为非聚集的(基本上不连续),因为聚集可导致无机氧化物粒子的沉淀或组合物的胶凝。

[0054] 这些无机氧化物粒子通常为胶态的,具有约0.001微米至约0.2微米,小于约0.05微米,以及小于约0.03微米的平均粒径。这些粒度范围有利于无机氧化物粒子分散到涂料组合物中,并提供期望的表面特性和光学清晰度。透射电子显微镜计数给定直径的无机氧化物粒子的数量,从而测得无机氧化物粒子的平均粒度。

[0055] 这些无机氧化物粒子包括胶态二氧化硅、胶态二氧化钛、胶态氧化铝、胶态氧化锆、胶态氧化钒、胶态氧化铬、胶态氧化铁、胶态氧化锑、胶态氧化锡以及它们的混合物。这些无机氧化粒子可基本上由或由单一氧化物(诸如二氧化硅)组成,或可包含氧化物的组合(诸如二氧化硅和氧化铝),或一种类型的氧化物(其上沉积了另一种氧化物)的核(或除金属氧化物之外的材料的核)。二氧化硅为一般应用中常见的无机粒子。

[0056] 这些无机氧化物粒子通常以溶胶的形式提供,该溶胶包含无机氧化物粒子在具有水和异丙醇作为溶剂的液体介质中的胶态分散体。可以使用多种技术、以多种形式制备该溶胶,所述多种形式包括:水溶胶(其中水作为液体介质)、有机溶胶(其中有机液体作为介质)、和混合溶胶(其中液体介质包含水和有机液体两者),例如,如U.S.5,648,407(Goetz等人);U.S.5,677,050(Bilkadi等人)和U.S.6,299,799(Craig等人)中所描述的,它们的公开内容以引用方式并入本文。可采用水溶胶(例如,无定形二氧化硅)。溶胶一般包含基于涂料制剂中氟代硅烷的总重量计至少2重量%、至少10重量%、至少15重量%、至少25重量%、和通常至少35重量%的胶态无机氧化物粒子。胶态无机氧化物粒子的量通常不超过50重量%。通常,在与氟代硅烷配制之前从水溶胶去除大多数的水以阻止影响足够架藏稳定性的过早水解。

[0057] 涂料组合物可通过将无机氧化物粒子溶液和其它任意的成分与可固化的氟代硅烷组合物混合而制备。通常,在所得的组合物施加于基材之后,将其干燥以去除基本上所有溶剂和/或水,所述溶剂和/或水来自制剂或者在硅醇脱水缩合反应期间产生。

[0058] 一些实施例,可使用部分表面-改性的无机粒子,优选地纳米粒子(具有小于100纳米的平均粒度)。这些粒子和纳米粒子由来自下列项的胶态材料制备:二氧化硅、氧化锌、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化钒、氧化铬、氧化铁、氧化锑、氧化锡、其它胶态金属氧化物、以及它们的混合物,经改性使得这些粒子可容易以氟代硅烷制剂配制或分散;这些粒子可基本上包括单一氧化物(诸如二氧化硅),或者可包括一种类型的氧化物(其上沉积了另一种氧化物)的核(或某一材料的核)。这些粒子具有5nm至约1000nm,优选地小于100纳米,更优选地10nm至50nm的平均粒径。可使用透射电子显微镜计数给定直径的粒子的数量,从而测量平均粒度。合适的胶态二氧化硅的另外示例描述于U.S.5,126,394,其以引用方式并入本文。此类粒子描述于U.S.6,353,037和6,462,100(Thunhorst等人),以及U.S.6,329,058(Arney等人),并且它们以引用方式并入本文。式I的氟代硅烷也可已用于无机粒子的部分改性。

[0059] 所得的可固化涂料组合物可在不存在水分的情况下具有相对长的储存寿命。所述组合物的组分可为相对粘稠的液体的形式,这样的液体可在本发明的表面处理方法中以纯态使用或者优选地与常用溶剂(例如,烷基酯、酮、烷烃、醇等以及它们的混合物)掺合使用。

[0060] 在一些实施例中,涂料组合物还包含至少一种有机溶剂,基于表面处理组合物的总重量计,该有机溶剂可溶解或悬浮至少约0.1重量百分比的式I的氟代烷基硅烷和式VI的硅酸盐组分。在一些实施例中,可能期望溶剂或溶剂混合物具有至少约1重量百分比的水溶

解度,并且对于这些实施例中的某些,具有至少约5重量百分比的酸溶解度。当使用溶剂时,所述组分的可用浓度可在宽范围内(例如,约0.01或0.1或1至约90重量百分比)变动,具体取决于所述组分的溶解度、所采用的施加方法、基材的性质和期望的表面处理特性。

[0061] 用于表面处理组合物的合适的有机溶剂包括脂族醇,诸如例如甲醇、乙醇和异丙醇;酮,诸如丙酮和甲基乙基酮;酯,诸如乙酸乙酯和甲酸甲酯;醚,诸如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚和二丙二醇单甲醚(DPM);烃溶剂,诸如烷烃,例如,庚烷、癸烷和其它石蜡族溶剂;全氟化烃,诸如全氟己烷和全氟辛烷;氟化烃,诸如五氟丁烷;氢氟醚,诸如甲基全氟丁基醚和乙基全氟丁基醚等;以及它们的组合。优选的溶剂包括脂族醇、全氟化烃、氟化烃、氢氟醚、以及它们的组合(更优选地,脂族醇、氢氟醚、以及它们的组合;最优选地,氢氟醚及其组合)。

[0062] 涂料组合物可在有机溶剂中包含:

[0063] a) 0.25重量%至10重量%的式I的氟代烷基硅烷;

[0064] b) 0重量%至20重量%的无机粒子填料;

[0065] c) 0重量%至20重量%的硅烷交联剂;

[0066] d) 0重量%至10重量%的酸催化剂。

[0067] 所述涂料组合物可用作含氟化合物表面处理剂以赋予多种基材一定程度的疏水性和/或疏油性。适用于本发明方法的基材(以及适于制备本发明的经表面处理的制品的基材)包括那些具有至少一个包含这样的材料的表面,该材料为固体且优选地对任何使用的涂覆溶剂而言基本上是惰性的。优选地,所述表面处理剂可通过化学相互作用、物理相互作用、或它们的组合(更优选地,它们的组合)附着到基材表面。

[0068] 合适的基材可包含单一材料或不同材料的组合,并且性质上可为均质的或异质的。可用的异质基材包括经涂覆的基材,所述经涂覆的基材包括承载于物理载体(例如,聚合物膜)上的材料(例如,玻璃或底漆)的涂层。

[0069] 可用的基材包括包含木材、玻璃、矿物(例如,人造陶瓷诸如混凝土和天然存在的石诸如大理石等)、聚合物(例如,聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯等)、金属(例如,铜、银、铝、铁、铬、不锈钢、镍等)、金属合金、金属化合物(例如,金属氧化物等)、皮革、羊皮纸、纸、纺织物、涂漆表面、以及它们的组合的那些。优选的基材包括以涂有底漆或未涂底漆的形式具有硅质表面的那些。优选的基材包括玻璃、矿物、木材、金属、金属合金、金属化合物、涂有底漆的聚合物、以及它们的组合(更优选地,玻璃、矿物、金属、金属合金、金属化合物、涂有底漆的聚合物、以及它们的组合;最优选地,玻璃、矿物、以及它们的组合)。

[0070] 通常,部分地基于用于预期用途的所需的光学和机械特性来选择基材。此类机械特性通常将包括柔韧性、尺寸稳定性和抗冲击性。基材的厚度通常还将取决于预期用途。对于多数应用,优选基材厚度小于约0.5mm,并且更优选地约0.02mm至约0.2mm。优选自支撑型聚合物膜。可使用常规的制膜技术使聚合物材料形成膜,诸如挤出并对挤出膜进行任意的单轴或双轴取向。可处理基材以改善基材和涂层之间的粘合力,例如,化学处理、电晕处理(诸如空气或氮电晕处理)、等离子体处理、火焰处理、或光化辐射。如果需要,可将任意的接合层或底漆施加于基材和/或涂层以增加层间粘合力。

[0071] 为了更好的功效,所述基材的表面具有能够与硅烷基团形成共价键的基团(例如,羟基基团)。在一些实施例中,基材表面的适合性可通过沉积底漆或通过一些其它物理或化

学表面改性技术加以改善。如果需要,可以使用等离子体沉积技术。

[0072] 涂料组合物可以基本上任何能够形成可用涂层的方式(以及以基本上任何厚度)分别或组合地(优选地,组合地)施加于基材的至少一个主表面的至少一部分。可用的施加方法包括涂覆方法,诸如浸涂、旋涂、喷涂、擦涂、辊涂、刷涂、铺展、流涂等以及它们的组合。

[0073] 通常,涂料组合物可涂覆在基材上,使得任选的干燥之后产生单层的表面处理组合物。通常,此类单层可为约0.001至约1微米厚(更典型地,约0.001至约0.10微米厚)。

[0074] 在施加于基材之后,涂料可通过暴露于热和/或水分来固化。湿固化可在室温(例如,约20℃)至约80℃或更高的温度范围内实现。湿固化时间可在几分钟(例如,在较高温度下)至几小时(例如,在较低的温度下)的范围内。

[0075] 为了制备耐久性涂层,通常应存在足够的水以使上文所述的能水解基团的水解,使得发生缩合以在式I的氟代烷基硅烷和基材之间形成硅氧烷(Si-O-Si)基团。水可例如存在于涂料组合物中、吸附在基材表面上或在环境气氛中。通常,如果在含水气氛(例如,相对湿度为约30百分比至约50百分比的气氛)中于室温下实施涂覆方法,则可存在足够的水用于制备耐久性涂层。优选地,涂料组合物可与基材表面发生化学反应,通过形成共价键(包括Si-O-Si基团)而形成耐久性涂层。

[0076] 对于硅烷化合物,可用的湿固化催化剂是本领域熟知的并且包括有机酸或无机酸(例如、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、马来酸、硬脂酸、盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、盐酸等以及它们的组合)、金属羧化物、金属乙酰丙酮化物络合物、金属粉末、过氧化物、金属氯化物、有机金属化合物等以及它们的组合。

[0077] 在使用时,酸催化剂可以基于催化剂和表面处理组合物的总重量计约0.01重量百分比至约10重量百分比(优选地,约0.25重量百分比至约10重量百分比;更优选地,约0.25重量百分比至约5重量百分比)范围内的量存在。

[0078] 通常可在室温下(通常20℃至30℃)使待涂覆的基材与涂料组合物接触。另选地,可将涂料组合物施加于已经在例如介于60℃和150℃之间的温度下预热的基材。在施加所述表面处理组合物之后,可干燥经涂覆的基材并使所得的涂层在环境温度(例如,约20℃至约30℃)或升高的温度(例如,约40℃至约150℃)下固化足以发生固化的时间。

[0079] 固化的涂料可由以下通式描述:

[0080] $[R_f^2SiO_{3/2}]_a[SiO_{4/2}]_b[RSiO_{3/2}]_c$, 其中

[0081] R_f^2 为 $R_f-O-CH_2CF_2-O-(CH_2)_x-$, 并且所述单元衍生自式I的氟代烷基硅烷,其中下标“x”为3;

[0082] $[SiO_{4/2}]$ 为衍生自式VI的交联硅烷的单元,其中下标“z”为4; $[RSiO_{3/2}]$ 为衍生自式VI的交联硅烷的单元,其中下标“z”为3,并且下标a、b和c为对应于各单元的重量百分比的数。应当理解,一些硅氧烷键形式将与某些基材一起形成。

[0083] 可将可固化涂料组合物施加于包含一种或多种上文所述基材的制品,并且随后使其固化以形成呈交联硬质涂层形式的表面处理。硬质涂层可表现出表面和/或体特性,所述特性可通过改变交联度以及通过改变颗粒填料的性质和相对量而进行定制。硬质涂层(以其通常出色的耐久性、粘合力 and 排斥特性)可广泛用于要求耐久的低表面能特性的应用(例如标牌、建筑物、交通工具等用的防涂鸦涂层;玻璃、纸材、布料、金属、陶瓷瓦、电子器件、光学器件等用的易清洁和/或防污涂层;聚合物或复合材料模制用的脱模涂层;等等)。

[0084] 可用的硬质涂层涂料组合物包含：

[0085] a) 0.5重量%至5重量%的式I的氟代烷基硅烷；

[0086] b) 1重量%至10重量%的纳米粒子二氧化硅；和/或

[0087] c) 1重量%至10重量%的硅烷交联剂。

[0088] 一般而言，涂覆的方法包括：提供基材，用涂料组合物涂覆所述基材的至少一部分，任选地干燥以去除水和/或溶剂，以及使所述涂料固化。所得的涂料制品为疏油且疏水的。在一些实施例中，所述涂料表现出至少80°、或至少90°的后退水接触角。

[0089] 实例

[0090] 材料：

[0091] 烯丙醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1-醇和10-十一烯-1-醇可购自威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司 (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)。

[0092] 3-丁烯-1-醇可购自俄亥俄州哥伦布的GFS有机化学有限公司 (GFS Organic Chemicals, Inc., Columbus, OH)。

[0093] 9-癸烯-1-醇可购自俄勒冈州波特兰的TCI美国公司 (TCI America, Portland, OR)。

[0094] $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 可购自俄亥俄州鲍威尔的GFS有机化学有限公司 (GFS Organic Chemicals, Inc. Powell, OH)。

[0095] 络合于二甲苯中的铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷 (2.1-2.4%的Pt(0))可购自宾夕法尼亚州莫里斯威尔的Gelest有限公司 (Gelest Inc., Morrisville, PA)。

[0096] $\text{H-Si}(\text{OMe})_3$ 和 $\text{H-Si}(\text{OEt})_3$ 可购自威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司 (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)。

[0097] $\text{H-SiMe}(\text{OMe})_2$ 可购自俄勒冈州波特兰的TCI美国公司 (TCI America, Portland, OR)。

[0098] $\text{H-SiMe}_2(\text{OEt})$ 可购自马萨诸塞州沃尔瑟姆的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Waltham, MA)。

[0099] 异丙基醇 (IPA)，乙醇 (EtOH) 可购自马萨诸塞州比勒利卡的EMD公司 (EMD, Billerica, MA)。

[0100] HNO_3 可购自宾夕法尼亚州拉德诺的VWR国际公司 (VWR International, Radnor, PA)。

[0101] $\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ (CFS-1) 可购自佛罗里达州盖恩斯维尔的PCR有限公司 (PCR Inc., Gainesville, FL)。

[0102] $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ (CSF-2) 可购自宾夕法尼亚州莫里斯威尔的Gelest有限公司 (Gelest, Inc., Morrisville, PA)。

[0103] $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ (CSF-3) 可购自宾夕法尼亚州莫里斯威尔的Gelest有限公司 (Gelest, Inc., Morrisville, PA)。

[0104] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NMeC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OMe})_3$ (FC-4405, CSF-4) 可购自明尼苏达州圣保罗的3M公司 (3M Company, St. Paul, MN)，并且可如U.S. 5,274,159 (Pellerite等人) 中所述制备。

[0105] ECC-1000 (CSF-5)，基于全氟聚醚的二硅烷以商品名“3M™易洁涂料ECC-1000” (3M™ Easy Clean Coating ECC-1000) 购自明尼苏达州圣保罗的3M公司 (3M Company，

St. Paul, MN)。

[0106] HFE-7100以商品名“3M™Novec™7100工程流体”(3M™ Novec™ 7100 Engineered Fluid)购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)。

[0107] TEOS, Si(OCH₂CH₃)₄可购自威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)。

[0108] 测试方法

[0109] 测定接触角的方法

[0110] 在水和十六烷(HD)接触角测量之前,以手搅拌将下文所述的实例和涂覆实例中制备的涂覆膜于异丙醇(IPA)浴中漂洗1分钟。使用VCA-2500XE视频接触角分析仪(购自马萨诸塞州比勒利卡的AST产品公司(AST Products, Billerica, MA))进行测量。报告的值为至少3滴的平均值;每滴测量两次。对于静态接触角的测量而言,滴体积为5μL,并且对于前进和后退测量,滴体积为1-3μL。

[0111] 测试标记物排斥性的方法

[0112] 使用黑色标记物(黑色,含超级永久性墨的三福记号笔,购自澳大利亚凯斯博的三福公司(Sanford Corp., Keysborough, Australia))来测试实例和比较例样本的标记物排斥性。在涂覆样本上绘制一条直线,并且基于该线条的外观指定涂覆样本的排斥性等级:“无”是指涂覆样本不具有排斥力,即,线条为连续的;“一些”是指涂覆样本具有一定程度的排斥力,即,线条为虚线的点点;“良好”是指涂覆样本具有排斥力,但带有一些有限的实线;“优异”是指涂覆样本具有排斥力,无连续可见的实线。

[0113] 测试涂层耐久性的方法

[0114] 通过使用带有耐磨擦牢度测试仪标准摩擦布的磨损模型5900 TABER往复式磨损设备摩擦样本表面(即,涂层)来测定涂层的耐久性。以75个循环/分钟速度,13.6N的施加力摩擦样本。将样本刮擦50个循环或100个循环,并且随后测定它们的水接触角和HD接触角以及标记物排斥性以评定涂层的耐久性。

[0115] 氟化硅烷的制备

[0116] 以两步法制备根据本发明的氟化硅烷(FS)。首先,根据以下反应,使用US专利公布US2005/0113609中公开的过程来制备氟代烯烃R_f-OCFHCf₂O(CH₂)_{n-2}-CH=CH₂,不同的是使用CH₃OCH₂CH₂OCH₃作为溶剂和5%过量的R_f-OCF=CF₂

[0117] $R_fOCF=CF_2+HO-(CH_2)_{n-2}CH=CH_2 \rightarrow R_fOCFHCf_2O(CH_2)_{n-2}CH=CH_2$

[0118] 该反应产生了高收率的氟化烯烃(80~95%),其随后通过蒸馏分离。如上文所述制备的示例性氟化烯烃连同它们的沸点(b.p.)一起列于下文。

	$C_3F_7OCHFcf_2OCH_2CH=CH_2,$	b.p. 112-115°C;
	$C_3F_7OCHFcf_2O(CH_2)_2CH=CH_2,$	b.p. 136-139°C;
	$C_3F_7OCHFcf_2O(CH_2)_3CH=CH_2,$	b.p. 70-72.5°C / 39mmHg;
[0119]	$C_3F_7OCHFcf_2O(CH_2)_4CH=CH_2,$	b.p. 93-94°C/26mmHg;
	$C_3F_7OCHFcf_2O(CH_2)_8CH=CH_2,$	b.p. 95-97°C/5.3mmHg;
	$C_3F_7OCHFcf_2O(CH_2)_9CH=CH_2,$	b.p. 101-103°C/3.2mmHg;

- $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$, b.p. 151-154°C;
 [0120] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$, b.p. 92-94°C/26mmHg;
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCHF}\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$, b.p. 75-78°C/16mmHg

[0121] 然后,根据以下反应,在Pt (0) 催化剂(40ppm) 存在下,通过在氮下使 $\text{R}_f\text{-OCF}\text{HCF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{-CH}=\text{CH}_2$ 与稍过量的 $\text{H-Si}(\text{OR})_3$ (1:1.1摩尔比) 于室温下进行氢化硅烷化反应来制备氟代硅烷 $\text{R}_f\text{-OCF}\text{HCF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OR})_3$
 $\text{R}_f\text{OCF}\text{HCF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2+\text{HSi}(\text{OR})_3\rightarrow\text{R}_f\text{-OCF}\text{HCF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OR})_3$

[0122] 上文制备的所有 $\text{R}_f\text{-OCF}\text{HCF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{-CH}=\text{CH}_2$ (除 $\text{C}_4\text{F}_9\text{-CH}=\text{CH}_2$ 之外) 均显示出对 $\text{H-Si}(\text{OR})_3$ ($\text{R}=\text{Me, Et}$) 的高反应性,并且硅氢化反应在室温下10分钟至2小时内完成,如FT-IR和 ^1H NMR分析所监测的。通过蒸馏分离所形成的硅烷,并且蒸馏的分离收率 $\geq 90\%$ 。 $\text{C}_4\text{F}_9\text{-CH}=\text{CH}_2$ 反应的收率 $< 5\%$ 。如上文所述制备的示例性氟化硅烷连同它们的沸点(b.p.)一起列于下文。

- $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ b.p. = 95-100°C/5.9mmHg
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OMe})_2$ b.p. = 96-100°C/16mmHg
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2(\text{OEt})$ b.p. = 95-101°C/20mmHg
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OMe})_3$ b.p. = 80-83°C/1.7mmHg
 [0123] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OEt})_3$ b.p. = 97-100°C/2.2mmHg
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OMe})_3$ b.p. = 103-104°C/4.2mmHg
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OMe})_3$ b.p. = 99-102°C/1.8mmHg
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OMe})_3$ b.p. = 135-136°C/2.1mmHg
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OEt})_3$ b.p. = 148-152°C/1.8mmHg

[0124] 制备涂料溶液和涂层的一般方法

[0125] 通过将下文所列的相应氟化硅烷于期望溶剂中直接稀释至2重量%来配制实例和比较例的涂料溶液。然后,向所述溶液添加0.1重量%的0.1N硝酸水性溶液,并且在涂覆之前使所述溶液老化至少10分钟。通过将玻璃显微镜载片(购自宾夕法尼亚州拉德诺的VWR国际(VWR International, Radnor, PA)) 浸入所述涂料溶液中来涂覆所述溶液。然后,在测试之前,使所得的涂层于期望的温度下固化期望的时长。

- [0126] CFS-1, $\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$
 [0127] CSF-2, $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$
 [0128] CSF-3, $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$
 [0129] CSF-4, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NMeC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OMe})_3$ (FC-4405)
 [0130] CSF-5, ECC-1000, HFE-7100中0.1重量%
 [0131] FS-1, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$
 [0132] FS-2, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OEt})_3$
 [0133] FS-3, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OMe})_3$
 [0134] FS-4, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OMe})_3$
 [0135] FS-5, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OEt})_3$

[0136] 实例1-7 (EX1-EX7) 和比较例1-5 (CE1-CE5)

[0137] 使用上文所述用于制备涂料溶液和涂层的一般方法来制备EX1-7和CE1-CE5的样本。将所得的涂覆的玻璃载片于室温下干燥2分钟,并且随后于110℃下的烘箱中干燥2分钟。然后,使用上文所述的方法对EX1-EX7和CE1-CE5样本进行水和十六烷的接触角测量。所述涂料溶液的组合物(即,所用的氟代硅烷和溶剂)以及接触角数据汇总于下表1中。应注意,给定实例的多个样本(例如,EX3a,EX3b等)代表针对给定实例制备和测试了重复样本。

[0138]

表1

实例	涂料组合物(氟代硅烷, 溶剂中的重量%)	水接触角(度)						十六烷接触角(度)					
		前进		后退		静态		前进		后退		静态	
		左	右	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右
CE1	CSF-1, IPA中 2%	110.7	110.7	67.7	67.7	106.6	106.6	61.3	59.9	25.6	25.6	50.6	51.2
CE2	CSF-2, IPA中 2%	110.8	110.8	70.2	69.7	107.6	107.2	65.0	65.0	27.9	27.9	60.8	60.8
CE3	CSF-3, IPA中 2%	103.6	103.1	72.6	73.0	97.6	97.6	68.7	67.8	44.6	44.6	58.4	58.4
CE4	CSF-4, IPA中 2%	116.3	116.3	79.8	79.8	107.1	107.1	79.5	79.5	53.4	53.4	63.2	63.2
CE5	CSF-5, HFE 7100中0.1%	108.9	108.9	87.5	86.9	104.7	104.7	73.1	73.4	43.2	43.2	66.2	66.2
EX1	FS-1, IPA中 2%	89.6	89.6	73.6	73.6	81.6	81.6	51.2	51.2	40.6	40.6	47.1	47.1
EX2	FS-2, IPA中 2%	99.3	100.7	82.8	82.8	96.3	95.2	61.9	61.9	46.9	46.9	51.7	52.2

[0139]

EX3a	FS-3, IPA 中 2%	106.5	107.1	90.3	90.7	100.2	100.5	63.4	63.3	51.0	50.9	58.0	58.0
EX3b	FS-3, IPA 中 2%	106.3	106.3	92.0	92.8	101.6	101.2	64.5	64.5	54.3	54.3	59.3	59.3
EX3c	FS-3, IPA 中 2%	107.4	107.4	93.0	92.2	99.0	99.1	63.3	63.3	50.6	50.6	58.7	58.7
EX4a	FS-4, IPA 中 2%	109.3	109.3	95.4	95.4	104.6	105.0	57.7	57.7	42.3	42.3	64.5	64.5
EX4b	FS-4, IPA 中 2%	107.8	107.8	96.1	96.1	106.1	105.3	60.0	60.0	41.7	41.7	67.7	67.7
EX5a	FS-5, IPA 中 2%	106.5	106.5	95.7	95.7	102.0	102.0	68.4	68.4	55.1	55.1	64.9	64.9
EX5b	FS-5, IPA 中 2%	111.3	111.3	93.4	93.4	102.9	104.3	68.7	68.7	55.7	55.2	63.1	64.0
EX6a	FS-4, EtOH 中 2%	109.2	109.2	95.2	95.2	103.5	103.5	74.4	74.4	49.3	49.3	61.0	61.0
EX6b	FS-4, EtOH 中 2%	109.9	109.9	93.7	93.7	106.3	106.3	74.0	74.0	46.9	46.9	65.7	65.7
EX6c	FS-4, EtOH 中 2%	109.5	109.5	96.3	96.3	102.8	102.8	75.1	75.1	48.5	48.5	64.8	64.8

[0140]

EX6d	FS-4, EtOH中 2%	110.7	110.7	95.3	95.3	105.4	105.4	75.6	75.6	48.1	48.1	62.3	62.3
EX7a	FS-5, EtOH中 2%	108.9	108.9	93.7	93.7	103.5	103.5	71.6	71.6	43.1	43.1	65.4	65.4
EX7b	FS-5, EtOH中 2%	108.7	108.7	95.1	95.1	103.8	103.8	71.3	71.3	44.5	44.5	64.8	64.8
EX7c	FS-5, EtOH中 2%	109.1	109.1	93.4	92.2	104.2	104.2	73.5	73.5	44.8	44.8	67.9	67.9
EX7d	FS-5, EtOH中 2%	111.3	111.3	93.7	93.7	106.2	106.2	75.0	75.0	45.1	45.1	69.2	69.2

[0141] 如上文所述,测定了EX1-EX7和CE3-CE5样本的标记物排斥性。结果汇总于下表2中。

[0142] 表2

[0143]

实例	标记物排斥性
----	--------

CE3	无
CE4	一些
CE5	良好
EX1	无
EX2	一些
EX3	优异
EX4	优异
EX5	优异
EX6	优异
EX7	优异

[0144] 如上文所述,在使EX3-EX5和CE3样本经历50或100个循环的磨损摩擦之后,测定了它们的耐久性。结果汇总于下表3中。

[0145] 表3

实例	磨损循环	标记物排斥性	水接触角 (度)					
			前进		后退		静态	
			左	右	左	右	左	右
CE3	50	无	79.3	79.3	41.2	41.2	77.8	77.8
EX3a	50		100.8	100.8	85.2	85.2	91.3	91.3
[0146] EX4a	50		106.6	106.6	95.1	95.1	100.9	100.9
EX4a	100		106.4	106.4	93.7	93.7	104.5	104.5
EX5a	50		106.0	106.0	91.2	91.2	98.6	98.6
EX5a	100		104.9	104.9	89.5	89.5	97.6	97.6
EX5b	50		106.9	106.9	90.9	90.9	96.6	96.6
EX5b	100		106.0	106.0	88.5	88.5	93.2	93.2

[0147] 实例8-9 (EX8-EX9) 和比较例6 (CE6)

[0148] 以与EX3相同的方式制备EX8样本。以与EX3相同的方式制备EX9样本,不同的是将涂覆的玻璃载片于室温下干燥24小时。以与CE5相同的方式制备CE6,不同的是将涂覆的玻璃载片于室温 (RT) 下干燥24小时。测试EX8-EX9和CE6样本的水接触角和HD接触角。数据汇总于下表4中。

[0149]

表 4

实例	水接触角 (度)						十六烷接触角 (度)					
	前进		后退		静态		前进		后退		静态	
	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右
EX8a	106.8	107.4	92.7	91.8	99.5	99.5	65.3	65.3	50.9	50.9	57.8	57.8
EX8b	106.1	106.1	92.0	92.0	97.3	97.3	64.6	64.6	49.6	49.6	57.1	57.1
EX9a	106.6	106.6	91.9	91.9	99.8	99.8	65.5	65.5	45.9	45.9	58.6	58.6
EX9b	107.9	107.9	93.2	93.0	98.0	98.0	66.4	66.4	44.2	44.2	61.8	61.8
CE6	108.5	109.6	72.6	72.4	102.5	102.5	79.8	79.7	55.1	56.0	66.1	66.1

[0150] 实例10 (EX10) 和比较例7 (CE7)

[0151] 分别以与EX5和CE5相同的方式制备EX10和CE7样本,不同的是所述涂料组合物不包含添加的0.1N硝酸。测试EX10和CE7样本的水接触角和HD接触角。数据汇总于下表5中。

[0152]

表5

实例	水接触角 (度)						十六烷接触角 (度)					
	前进		后退		静态		前进		后退		静态	
	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右
EX10a	111.3	111.3	93.4	93.4	102.9	104.3	68.7	68.7	55.7	55.2	63.1	64.0
EX10b	106.5	106.5	95.7	95.7	102.0	102.0	68.4	68.4	55.1	55.1	64.9	64.9
CE7	108.9	108.9	87.5	86.9	104.7	104.7	73.1	73.4	43.2	43.2	66.2	66.2

[0153] 实例11-13 (EX10-EX13)

[0154] 以与EX5相同的方式制备EX11-EX13样本,不同的是所述涂料组合物中氟代硅烷的浓度分别为1重量%、0.5重量%和0.25重量%。测试EX11-EX13样本的水接触角和HD接触角。数据汇总于下表6中。

[0155]

表6

实例	水接触角 (度)						十六烷基接触角 (度)					
	前进		后退		静态		前进		后退		静态	
	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右
EX11a	107.9	107.9	91.0	91.0	99.7	99.7	66.3	66.3	41.2	41.2	62.4	62.4
EX11b	107.0	107.0	90.2	89.7	98.2	98.2	66.0	66.0	41.8	42.1	62.0	62.0
EX12a	101.3	101.3	89.8	90.7	96.4	96.6	67.4	67.4	39.8	40.2	61.3	61.3
EX12b	101.4	101.4	90.0	89.8	95.8	95.3	68.5	68.5	40.5	40.5	61.3	61.3
EX13a	91.7	91.7	78.9	78.9	80.3	81.7	62.6	62.6	33.9	33.9	51.8	51.8
EX13b	91.2	91.2	76.7	76.7	80.0	80.0	64.1	64.3	34.7	34.7	53.5	53.5

[0156] 实例14-15 (EX14-EX15) 和比较例8-9 (CE8-CE9)

[0157] 分别以与EX2、EX3、CE2和CE4相同的方式制备EX14-EX15和CE8-CE9样本,不同的是所述涂料组合物还包含TEOS。TEOS相对于对应氟代硅烷的相对量为30重量%的TEOS对70重量%的氟代硅烷。总体地,将TEOS和氟代硅烷于IPA中稀释至2重量%。测试EX14-EX15和CE8-CE9样本的水接触角和HD接触角。数据汇总于下表7中。

[0158]

表 7

实例	水接触角 (度)						十六烷接触角 (度)					
	前进		后退		静态		前进		后退		静态	
	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右
CE8	108.7	108.7	92.0	92.0	103.6	103.6	70.7	70.5	58.7	58.7	63.8	63.8
CE9	119.8	119.8	63.5	63.5	103.0	102.2	108.4	108.4	39.5	39.5	62.0	61.4
EX14	109.8	109.8	84.1	84.1	98.4	98.4	69.1	68.3	52.1	52.1	58.6	58.6
EX15	106.5	106.5	93.4	93.4	100.3	100.3	68.9	68.9	51.7	51.7	63.5	63.5

[0159] 本公开提供了以下示例性实施例：

[0160] 1. 一种由下式表示的氟代烷基硅烷：

[0161] $R_f-O-CH_2CF_2-O-(CH_2)_q-Si(X)_xR_{3-x}$ ，其中[0162] R_f 为全氟烷基基团，任选地被一个或多个链中 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR_f^1-$ 杂[0163] 原子取代，其中 R_f^1 为全氟烷基；[0164] X 为能水解基团；

- [0165] R为C₁-C₄烷基基团；
- [0166] q为至少3；并且
- [0167] x为1至3。
- [0168] 2. 根据实施例1所述的氟代烷基硅烷，其中R_f为C₁-C₆全氟烷基基团。
- [0169] 3. 根据前述实施例中任一项所述的氟代烷基硅烷，其中X选自烷氧基、乙酰氧基和卤化物。
- [0170] 4. 根据前述实施例中任一项所述的氟代烷基硅烷，其中q为至少6。
- [0171] 5. 根据实施例1、3或4中任一项所述的氟代烷基硅烷，其中R_f由式C_nF_{2n+1}-(O-C_mF_{2m})_p-表示，其中n为至少1，m为至少2，并且p可为0或1至10的数。
- [0172] 6. 根据实施例5所述的氟代烷基硅烷，其中下标n和m各自为3至6。
- [0173] 7. 根据实施例1、3或4中任一项所述的氟代烷基硅烷，其中R_f由式C_nF_{2n+1}N(C_{2o}F_{2o+1})-C_mF_{2m}-表示，其中n为至少1，o为至少1，并且m为至少2。
- [0174] 8. 根据实施例7所述的氟代烷基硅烷，其中下标n和m各自为3至6。
- [0175] 9. 根据实施例1、3或4中任一项所述的氟代烷基硅烷，其中R_f选自CF₃、C₂F₅、C₃F₇和CF₃O(CF₂)₃；q为6以及更大；并且X选自Cl、OCH₃、OCH₂CH₃、OCH₂CH₂CH₃和OCH(CH₃)₂。
- [0176] 10. 一种涂料组合物，所述涂料组合物包含实施例1至9中任一项所述的氟代烷基硅烷、溶剂、以及任选的酸催化剂和任选的无机氧化物颗粒填料。
- [0177] 11. 根据实施例10所述的涂料组合物，其中所述颗粒填料为二氧化硅。
- [0178] 12. 根据实施例11所述的涂料组合物，其中所述二氧化硅为纳米粒子二氧化硅。
- [0179] 13. 根据实施例11或12中任一项所述的涂料组合物，其中所述二氧化硅为表面改性的。
- [0180] 14. 根据实施例11至13中任一项所述的涂料组合物，所述涂料组合物还包含一种或多种由下式表示的硅烷交联剂：
- [0181] Si(X¹)_zR²_{4-z}
- [0182] 其中每个X¹独立地为羟基、能水解基团、或它们的组合；每个R²独立地为C₁-C₄烷基基团；z为整数一至四。
- [0183] 15. 根据实施例14所述的涂料组合物，其中z为四。
- [0184] 16. 根据实施例15所述的涂料组合物，所述涂料组合物包含硅烷交联剂的混合物，其中z为3和4。
- [0185] 17. 根据实施例15所述的涂料组合物，所述涂料组合物包含1重量百分比至20重量百分比的硅烷交联剂。
- [0186] 18. 根据实施例11至16所述的涂料组合物，所述涂料组合物包含1重量%至20重量%的二氧化硅。
- [0187] 19. 根据实施例11所述的涂料组合物，所述涂料组合物在有机溶剂中包含：
- [0188] a) 0.25重量%至10重量%的氟代烷基硅烷，
- [0189] b) 0重量%至20重量%的二氧化硅，
- [0190] c) 0重量%至20重量%的硅烷交联剂，
- [0191] d) 0重量%至10重量%的酸催化剂。
- [0192] 20. 根据前述实施例中任一项所述的涂料组合物，所述涂料组合物还包含0.01重

量百分比至约10重量百分比的酸催化剂。

[0193] 21. 根据实施例19或20所述的涂料组合物,所述涂料组合物包含0.5重量%至5重量%的氟代烷基硅烷。

[0194] 22. 根据实施例19至21中任一项所述的涂料组合物,所述涂料组合物包含1重量%至10重量%的纳米粒子二氧化硅。

[0195] 23. 根据实施例19至21中任一项所述的涂料组合物,所述涂料组合物包含1重量%至10重量%的硅烷交联剂。

[0196] 24. 一种制备前述实施例中任一项所述的涂料组合物的氟代烷基硅烷的方法,所述方法包括以下步骤:在硅氢化催化剂存在下,使由下式表示的氟化化合物:

[0197] $R_f-O-CHF_2-CH_2-(CH_2)_{q-2}-CH=CH_2$, 其中

[0198] R_f 为全氟烷基基团,任选地被一个或多个链中-O-、-S-或-NR^{f1}-杂原子取代,其中 R_f^1 为全氟烷基;

[0199] 与由下式表示的含氢硅烷进行硅氢化反应:

[0200] $H-Si(X)_xR_{3-x}$, 其中

[0201] X为能水解基团;

[0202] R为C₁-C₄烷基基团;并且

[0203] x为1至3。

[0204] 25. 根据实施例24所述的方法,其中所述氟化化合物通过以下反应制备:在碱催化剂存在下,使由下式表示的化合物:

[0205] $R_f-O-CF=CF_2$ 与由下式表示的化合物反应:

[0206] $H-O-(CH_2)_{q-2}-CH=CH_2$,

[0207] 其中n和 R_f 如先前所定义。

[0208] R_f 为全氟烷基基团,任选地被一个或多个链中-O-、-S-或-NR^{f1}-杂

[0209] 原子取代,其中 R_f^1 为全氟烷基,并且q为至少3。

[0210] 26. 一种涂覆制品,所述涂覆制品包含基材和处于基材的表面上的已固化的根据实施例1-23中任一项所述的涂料。

[0211] 27. 根据实施例26所述的涂覆制品,所述涂覆制品具有至少80°、至少90°的后退接触角。

[0212] 28. 根据实施例27所述的涂覆制品,其中所述涂料由以下通式表示:

[0213] $[R_f^2SiO_{3/2}]_a[SiO_{4/2}]_b[RSiO_{3/2}]_c$, 其中

[0214] R_f^2 为 $R_f-O-CHF_2-CH_2-(CH_2)_{q-2}$,其为衍生自权利要求1所述的氟代烷基硅烷的单元,其中下标“x”为3;

[0215] $[SiO_{4/2}]$ 为衍生自具有四个能水解基团的交联硅烷的单元; $[RSiO_{3/2}]$ 为衍生自具有三个能水解基团的交联硅烷的单元;并且下标a、b和c为对应于各单元的重量百分比的数。

[0216] 29. 根据实施例26至28中任一项所述的涂覆制品,其中所述基材为硅质的。