



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103097474 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180039932. 1

(22) 申请日 2011. 06. 23

(30) 优先权数据

61/358, 505 2010. 06. 25 US

13/111, 504 2011. 05. 19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/041646 2011. 06. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/163485 EN 2011. 12. 29

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 苏赖斯·S·艾耶尔

理查德·M·弗林 莫塞斯·M·大卫

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51) Int. Cl.

C08L 71/00(2006. 01)

C09D 183/08(2006. 01)

C09D 4/00(2006. 01)

G23C 14/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101501045 A, 2009. 08. 05, 说明书第2
页第2段至第3页第1段, 第5页第5-18段, 第
8页第4段, 第13页第1段至第15页第5段.CN 1276818 A, 2000. 12. 13, 权利要求
1-10.WO 2008/051789 A1, 2008. 05. 02, 权利要
求 1-39.

审查员 公琳洁

权利要求书2页 说明书12页 附图1页

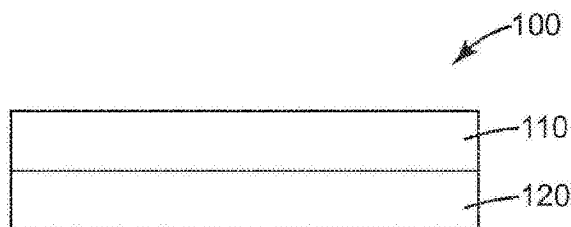
(54) 发明名称

氟化组合物、所述组合物的涂布方法以及由
所述组合物制造的制品

(57) 摘要

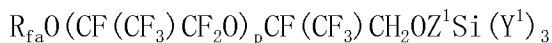
一种氟化组合物, 包括: 由以下化学式表示的多氟聚醚硅烷: $R_{fa}O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)CH_2OZ^1Si(Y^1)_3$; 和由以下化学式表示的多氟聚醚硅烷: $R_{fb}[R^5CH_2OZ^2Si(Y^2)_3]_2R_{fa}$ 表示具有 1 到 12 个碳原子的全氟烷基基团, 其任选地被至少一个链中氧原子或 $-NR^8-$ 基团取代, 其中 R^8 表示全氟烷基基团; Z^1 表示 $-R^1SR^2-$ 、 $-R^1S(=O)R^2-$ 或 $-R^1S(=O)_2R^2$, 其中 R^1 和 R^2 独立地表示具有 1 到 12 个碳原子的亚烷基基团; 每个 Y^1 独立地表示可水解基团; 并且 p 为在 3 到 50 范围内的数; Z^2 独立地表示 $-R^3SR^4-$ 、 $-R^3S(=O)R^4-$ 或 $-R^3S(=O)_2R^4$, 其中 R^3 和 R^4 独立地表示具有 1 到 12 个碳原子的亚烷基基团; Y^2 独立地表示可水解基团; R_{fb} 表示具有至少 3 个碳原子的全氟亚烷基基团, 其任选地被至少一个链中氧原子或 $-NR^6-$ 基团取代, 其中 R^6 表示全氟烷基基团; R^5 独立地表示共价键或 $-$

$(OR^7)_b-$, 且其中 R^7 独立地表示支链全氟亚烷基基团, 并且 b 独立地表示大于或等于 1 的数字。



1. 一种氟化组合物,其包含:

(a) 51 重量份到 95 重量份由以下化学式表示的第一多氟聚醚硅烷:



其中:

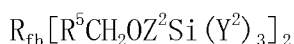
Z^1 表示 $-R^1-S-R^2-$ 、 $-R^1-S(=O)-R^2-$ 或 $-R^1-S(=O)_2-R^2$, 其中 R^1 和 R^2 独立地表示具有 1 到 12 个碳原子的亚烷基基团;

每个 Y^1 独立地表示可水解基团;和

R_{fa} 表示具有 1 到 12 个碳原子的全氟烷基基团,其任选地被至少一个链中氧原子或 $-NR^8-$ 基团取代,其中 R^8 表示全氟烷基基团;

p 为在 3 到 50 范围内的数;和

(b) 5 重量份到 49 重量份由以下化学式表示的第二多氟聚醚硅烷:



其中:

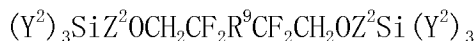
每个 Z^2 独立地表示 $-R^3-SR^4-$ 、 $R^3-S(=O)R^4$ 或 $R^3S(=O)_2-R^4$, 其中 R^3 和 R^4 独立地表示具有 1 到 12 个碳原子的亚烷基基团;

每个 Y^2 独立地表示可水解基团;

每个 R^5 独立地表示共价键或 $-(OR^7)_b-$, 其中每个 R^7 独立地表示支链全氟亚烷基基团,并且每个 b 独立地表示大于或等于 1 的数;和

R_{fb} 表示具有至少 3 个碳原子的全氟亚烷基基团,其任选地被至少一个链中氧原子或 $-NR^6-$ 基团取代,其中 R^6 表示全氟烷基基团。

2. 根据权利要求 1 所述的氟化组合物,其中所述第二多氟聚醚硅烷由以下化学式表示:



其中 R^9 为由随机间杂有 3 到 40 个 $-OCF_2-$ 基团的 1 到 50 个 $-OCF_2CF_2-$ 基团组成的二价基团。

3. 根据权利要求 1 所述的氟化组合物,其中 Z^1 为由以下化学式表示的二价基团:



以及其中每个 R^1 和 R^2 独立地表示具有 1 到 12 个碳原子的亚烷基基团。

4. 根据权利要求 1 所述的氟化组合物,其中 Z^1 为 $-CH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2-$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的氟化组合物,其中 Z^2 为由以下化学式表示的二价基团:



以及其中每个 R^3 和 R^4 独立地表示具有 1 到 12 个碳原子的亚烷基基团。

6. 根据权利要求 1 所述的氟化组合物,其中 Z^2 为 $-CH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2-$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的氟化组合物,其中所述氟化组合物包含基于所述第一多氟聚醚硅烷和所述第二多氟聚醚硅烷的组合重量计为 60 重量份到 95 重量份的所述第一多氟聚醚硅烷。

8. 根据权利要求 1 所述的氟化组合物,其中所述氟化组合物包含 65 重量份到 75 重量份的所述第一多氟聚醚硅烷。

9. 一种涂布基材的方法,所述方法包括将根据权利要求 1 到 8 中任一项所述的氟化组

合物施加到所述基材的至少一部分表面上。

10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中所述基材的所述表面包括通过等离子体沉积形成的包含硅、氧以及氢的层。

11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述等离子体沉积包括离子辅助等离子体沉积。

12. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述基材的表面包含钻石样玻璃。

13. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中所述氟化组合物通过热蒸发和冷凝施加到所述基材的表面上。

14. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中所述基材的至少一部分表面包含金属。

15. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中所述基材的至少一部分表面包含陶瓷。

16. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中所述基材的至少一部分表面包含玻璃。

17. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中所述基材选自厨房器具、浴室器具或家用电器。

18. 一种制品, 其包括根据权利要求 9 到 17 中任一项所述的方法制备的经过涂布的基材。

氟化组合物、所述组合物的涂布方法以及由所述组合物制造的制品

技术领域

[0001] 本发明涉及包含聚氟化聚醚混合物的组合物、其涂布方法以及由其制造的制品。

背景技术

[0002] 一些氟化化合物已经用于基材的保护性涂层中。所述保护性涂层通常使得已经被一种或多种环境试剂(例如矿物质沉积物、油和 / 或油脂沉积物(例如指纹)、水渍以及墨迹)污染的基材更容易被清洁。已经用保护性涂层处理的基材的实例包括浴室器具、厨房器具、家用电器、镜子以及汽车车轮和轮圈。

[0003] 然而,一些已经使用的氟化化合物,尤其是包括聚氟聚醚基并具有酰胺键联的氟化化合物,对水解比较敏感,并且可以在水解条件下降解,从而丧失其有效性。

发明内容

[0004] 在一个方面,本发明提供氟化组合物,包含:

[0005] (a) 51 重量份到 95 重量份由以下化学式表示的第一多氟聚醚硅烷:

[0006] $R_{fa}O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)CH_2OZ^1Si(Y^1)_3$

[0007] 其中:

[0008] Z^1 表示 $-R^1-S-R^2-$ 、 $-R^1-S(=O)-R^2-$ 或 $-R^1-S(=O)_2-R^2$, 其中 R^1 和 R^2 独立地表示具有 1 到 12 个碳原子的亚烷基基团;

[0009] 每个 Y^1 独立地表示可水解基团;和

[0010] R_{fa} 表示具有 1 到 12 个碳原子的全氟烷基基团,其任选地被至少一个链中氧原子或 $-NR^8-$ 基团取代,其中 R^8 表示全氟烷基基团;

[0011] p 为在 3 到 50 范围内的数;和

[0012] (b) 5 重量份到 49 重量份由以下化学式表示的第二多氟聚醚硅烷:

[0013] $R_{fb}[R^5CH_2OZ^2Si(Y^2)_3]_2$

[0014] 其中:

[0015] 每个 Z^2 独立地表示 $-R^3-S-R^4-$ 、 $-R^3-S(=O)-R^4-$ 或 $-R^3S(=O)_2-R^4$, 其中 R^3 和 R^4 独立地表示具有 1 到 12 个碳原子的亚烷基基团;

[0016] 每个 Y^2 独立地表示可水解基团;

[0017] 每个 R^5 独立地表示共价键或 $-(OR^7)_b-$, 其中每个 R^7 独立地表示支链全氟亚烷基基团,并且每个 b 独立地表示大于或等于 1 的数;和

[0018] R_{fb} 表示具有至少 3 个碳原子的全氟亚烷基基团,其任选地被至少一个链中氧原子或 $-NR^6-$ 基团取代,其中 R^6 表示全氟烷基基团。

[0019] 在一些实施例中,第二多氟聚醚硅烷由以下化学式表示:

[0020] $(Y^2)_3SiZ^2OCH_2CF_2R^9CF_2CH_2OZ^2Si(Y^2)_3$

[0021] 其中 R^9 为由随机间杂有 3 到 40 个 $-OCF_2-$ 基团的 1 到 50 个 $-OCF_2CF_2-$ 基团组成

的二价基团。

[0022] 在一些实施例中， Z^1 为由以下化学式表示的二价基团：

[0023] $-R^1-S-R^2-$

[0024] 其中每个 R^1 和 R^2 独立地表示具有 1 到 12 个碳原子的亚烷基基团。在一些实施例中， Z^1 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0025] 在一些实施例中， Z^2 为由以下化学式表示的二价基团：

[0026] $-R^3-S-R^4-$

[0027] 并且其中每个 R^3 和 R^4 独立地表示具有 1 到 12 个碳原子的亚烷基基团。在一些实施例中， Z^2 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0028] 在一些实施例中，氟化组合物包含以第一多氟聚醚硅烷和第二多氟聚醚硅烷的组合重量计为 60 重量份到 95 重量份或 65 重量份到 75 重量份的第一多氟聚醚硅烷。

[0029] 根据本发明的氟化组合物是有效的；例如，在基材上提供保护性涂层。因此，在另一个方面，本发明提供一种涂布基材的方法，所述方法包括将根据本发明的氟化组合物施加到至少一部分基材表面上。在一些实施例中，所述基材表面包括通过等离子体沉积形成的包含硅、氧以及氢的层。在一些实施例中，所述等离子体沉积包括离子辅助等离子体沉积。在一些实施例中，所述基材表面包括钻石样玻璃。在一些实施例中，通过热蒸发和冷凝将所述至少部分氟化的组合物施加到所述基材表面上。在一些实施例中，所述至少一部分基材表面包含金属、陶瓷和 / 或玻璃。在一些实施例中，所述基材选自厨房器具、浴室器具或家用。

[0030] 在又另一个方面，本发明提供一种制品，其包括根据本发明的任何方法制备的经过涂布的基材。

[0031] 有利的是，衍生自根据本发明的氟化组合物的保护性涂层展现良好性能和抗水解性。

[0032] 在说明书和权利要求书中，除非另外指明，否则数值范围包括其端点。

[0033] 在说明书和权利要求书中，术语可水解基团指的是通过 pH 值为 1 到 10 的液体水和大气压的作用而容易地从所键结的原子上裂解或去除的基团。

[0034] 上述实施例能够以其任何组合来实施，除非根据本发明的教导，清楚表明此类组合是错误的。本发明的特征和优点应通过考虑具体实施方式以及所附权利要求书而进一步理解。

[0035] 如本文所用，在提到全氟烷基或全氟亚烷基基团时，短语“经链中原子或基团取代”指的是其中全氟烷基或全氟亚烷基基团的内部碳原子（即非末端）和其相关氟原子被相应的原子或基团置换的化学结构。

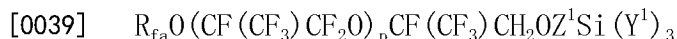
附图说明

[0036] 图 1 是根据本发明的示例性制品的示意性侧视图。

[0037] 应当理解，本领域的技术人员可以设计出大量其他修改形式和实施例，这些修改形式和实施例也在本发明的原理的范围和精神内。

具体实施方式

[0038] 第一多氟聚醚硅烷包括一种或多种由以下化学式表示的化合物：



[0040] R_{fa} 表示具有 1 到 12 个碳原子的全氟烷基基团,其任选地被至少一个链中氧原子或 $-NR^8-$ 基团取代,其中 R^8 表示全氟烷基基团(例如具有 1 到 6 个碳原子或 1 到 4 个碳原子的全氟烷基基团)。在一些实施例中, R_{fa} 具有 2 到 6 个碳原子、2 到 4 个原子或 3 个碳原子。示例性 R_{fa} 基团包括全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3OCF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2(OCF_2CF_2)_x$ (其中 x 在 1 到 4 范围内)、 $CF_3CF_2N(CF_3)CF_2CF_2CF_2-$ 以及 $CF_3CF_2N(CF_2CF_2CF_2CF_3)CF_2CF_2CF_2-$ 。

[0041] 每个 Y^1 独立地表示可水解基团。实例包括具有 1 到 3 个碳原子的低碳烷氧基(例如甲氧基、乙氧基以及丙氧基)、卤素(例如氯和溴)和具有 2 到 4 个碳原子的低碳烷酰氧基(例如乙酰氧基和丙酰氧基)。

[0042] Z^1 表示 $-R^1SR^2-$ 、 $-R^1S(=O)R^2-$ 或 $-R^1S(=O)_2R^2-$ 。 R^1 和 R^2 独立地表示具有 1 到 12 个碳原子的亚烷基基团。在一些实施例中, R^1 和 R^2 独立地表示具有 1 到 8 个、6 个或 4 个碳原子的亚烷基基团。 R^1 和 R^2 亚烷基基团的实例包括:亚甲基;乙烷-1,2-二基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$);丙烷-1,2-二基;丙烷-1,3-二基;丁烷-1,4-二基;己烷-1-6-二基;辛烷-1,8-二基;异辛烷-1,7-二基;以及十二烷-1,10-二基。一个尤其有用的基团 Z^1 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0043] p 的值在 3 到 50 范围内。实例包括在 3 到 50、3 到 20 和 3 到 10 范围内的 p 的值。

[0044] 可用的第一多氟聚醚硅烷的实例包括以下近似平均结构: $CF_3CF_2CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_pCF(CF_3)CH_2OCH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$; $CF_3CF_2CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_pCF(CF_3)CH_2OCH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3$; $CF_3CF_2CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_pCF(CF_3)CH_2OCH_2CH_2SCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$; 以及 $CF_3CF_2CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_pCF(CF_3)CH_2OCH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 。

[0045] 第二多氟聚醚硅烷包括一种或多种由以下化学式表示的化合物：



[0047] 每个 Y^2 独立地表示可水解基团。实例包括具有 1 到 3 个碳原子的低碳烷氧基(例如甲氧基、乙氧基和丙氧基)、卤素(例如氯和溴)和具有 2 到 4 个碳原子的低碳烷酰氧基(例如乙酰氧基和丙酰氧基)。

[0048] 每个 Z^2 独立地表示 $-R^3SR^4-$ 、 $-R^3S(=O)R^4-$ 或 $-R^3S(=O)_2R^4-$ 。 R^3 和 R^4 独立地表示具有 1 到 12 个碳原子的亚烷基基团。在一些实施例中, R^3 和 R^4 独立地表示具有 1 到 8 个、6 个或 4 个碳原子的亚烷基基团。 R^3 和 R^4 亚烷基基团的实例包括:亚甲基;乙烷-1,2-二基;丙烷-1,2-二基;丙烷-1,3-二基;丁烷-1,4-二基;己烷-1-6-二基;辛烷-1,8-二基;异辛烷-1,7-二基;以及十二烷-1,10-二基。一个尤其有用的基团 Z^2 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0049] R_{fb} 表示具有至少 3 个碳原子的全氟亚烷基基团,其任选地被至少一个链中氧原子或 $-NR^6-$ 基团取代,其中 R^6 表示全氟烷基基团(例如具有 1 到 6 个碳原子或 1 到 4 个碳原子的全氟烷基基团)。具有至少 3 个碳原子的全氟亚烷基基团的实例包括全氟亚丙基-1,2-二基、全氟亚丙基-1,3-二基、全氟亚丁基-1,4-二基、全氟亚辛基-1,8-二基。经至少一个链中氧原子或 $-NR^6-$ 基团取代的全氟亚烷基基团的实例包括: $-\text{CF}_2CF_2OCF_2CF_2-$; $-\text{CF}_2(OCF_2CF_2)_j(OCF_2)_kCF_2-$; $-\text{CF}(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]$

$k(\text{CF}_2)_4\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_j\text{CF}(\text{CF}_3)-; -\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_k\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_j\text{CF}(\text{CF}_3)-; -\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_k\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{N}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)_3\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_j\text{CF}(\text{CF}_3)-]$, 其中 j 和 k 为大于或等于 0 的数字, 并且 $j+k$ 为在 0 到 4 范围内的数; 以及 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}(\text{CF}_3)-]$, 其中 z 为在 0 到 4 范围内的数字。

[0050] 每个 R^5 独立地表示共价键或 $-(\text{OR}^7)_b-$, 其中每个 R^7 独立地表示支链全氟亚烷基基团(例如具有 1、2、3 或 4 个碳原子到 6、8、10 或 12 个碳原子的支链全氟亚烷基基团), 并且每个 b 独立地表示大于或等于 1 (例如大于或等于 1、2、3、4、6、8 和 / 或 12) 的数字。示例性 R^5 基团包括全氟亚乙基 -1, 2- 二基、全氟亚丙基 -1, 3- 二基、全氟亚丁基 -1-4- 二基、全氟聚(丙烯氧)基以及全氟聚(氧丙烯)基。

[0051] 在一些实施例中, 表示第二多氟聚醚硅烷的化学式可以更具体地写为:

[0052] $(\text{Y}^2)_3\text{SiZ}^2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{R}^9\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OZ}^2\text{Si}(\text{Y}^2)_3$

[0053] 其中 R^9 为由随机间杂有 3 到 40 (例如 3 到 30、1 到 20、1 到 15 和 / 或 1 到 12) 个 $-\text{OCF}_2-$ 基团的 1 到 50 (例如 8 到 20、8 到 15 和 / 或 9 到 12) 个 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 基团组成的二价基团。

[0054] 虽然对于各个化合物来说, m 、 p 和 q (如上文所定义) 仅可能有整数值(即对应于整数), 但应认识到所述化合物的混合物可以具有非整数(不对应于整数)值, 并且预计将其涵盖在本发明的范围内, 例如, 如在本文中的代表性化学式中。

[0055] 可用的第二多氟聚醚硅烷的实例包括以下近似平均结构: $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m(\text{OCF}_2)_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m-(\text{OCF}_2)_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$; $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m-(\text{OCF}_2)_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, 其中 m 为在 1 到 50 范围内的数字, 并且其中 q 为在 3 到 40 范围内的数; $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_k\text{O}-(\text{CF}_2)_4\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_j\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$; $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_k\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{O}-[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_j\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; 以及 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_k\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{N}(\text{CF}_3)-(\text{CF}_2)_3\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_j\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, 其中 j 和 k 为大于或等于 0 的数字, 并且 $j+k$ 为在 0 到 4 范围内的数; 以及 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 其中 z 为在 0 到 4 范围内的数字。

[0056] 第一多氟聚醚硅烷和第二多氟聚醚硅烷可以使用常规技术来合成。例如, 多种方法, 例如美国专利 No. 7, 294, 731 B1 (Flynn 等人) 中所述的方法, 可容易地适于制备用于实施本发明的多氟聚醚硅烷。另外的示例性技术展示于下文的实例部分中。

[0057] 多氟聚醚硅烷通常包括低聚物和 / 或聚合物的分布。有利的是, 在所述分布中, 具有重均分子量小于 750 的聚氟聚醚链段的多氟聚醚硅烷的量以所述分布中多氟聚醚硅烷的总量计为不超过 10 重量%, 更有利地为不超过 5 重量%, 更有利地为不超过 1 重量%, 并且甚至更有利地为接近 0 重量% 或为 0 重量%。

[0058] 第一多氟聚醚硅烷的量以第一多氟聚醚硅烷和第二多氟聚醚硅烷的组合重量计为 51 重量份到 95 重量份。在一些实施例中, 第一多氟聚醚硅烷的量以第一多氟聚醚硅烷和第二多氟聚醚硅烷的组合重量计在 60 重量份到 95 重量份或 65 重量份到 75 重量份范围

内。相似地,第二多氟聚醚硅烷的量以第一多氟聚醚硅烷和第二多氟聚醚硅烷的组合重量计在 5 重量份到 49 重量份范围内。在一些实施例中,第二多氟聚醚硅烷的量以第一多氟聚醚硅烷和第二多氟聚醚硅烷的组合重量计为 20 重量份到 40 重量份或 25 重量份到 35 重量份。

[0059] 在一些实施例中,氟化组合物还包括至少一种有机溶剂。任何有机溶剂或有机溶剂共混物都应该有利地能够溶解或悬浮至少约 0.01 重量%的一种或多种多氟聚醚硅烷。在一些实施例中,理想的是溶剂或溶剂混合物具有至少约 0.1 重量%的水溶解度,并且对于这些实施例中的某些来说,具有至少约 0.01 重量%的酸溶解度。

[0060] 合适的有机溶剂或溶剂混合物可以选自:脂肪醇,如甲醇、乙醇以及异丙醇;酮类,如丙酮和甲基乙基酮;酯类,如乙酸乙酯和甲酸甲酯;醚类,如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚以及二丙二醇单甲醚(DPM);烃类溶剂,如链烷烃,例如庚烷、癸烷以及石蜡族溶剂;氟化烃类,如全氟己烷和全氟辛烷;部分氟化的烃类,如五氟丁烷;以及氢氟醚类,如甲基全氟丁基醚和乙基全氟丁基醚。

[0061] 对于这些实施例中的某些来说,氟化溶剂是氢氟醚。对于这些实施例中的某些来说,氢氟醚是甲基全氟丁基醚。

[0062] 氟化组合物还可以包含一种或多种酸。示例性酸包括乙酸、柠檬酸、甲酸、三氟甲磺酸、全氟丁酸、硫酸、盐酸以及其混合物。

[0063] 氟化组合物可以施加到至少一部分基材表面上,从而产生根据本发明的制品。例如,现在参见图 1,制品 100 包括处于基材 120 上的层 110。

[0064] 可以使用多种涂布方法将氟化组合物施加到基材表面上。这类方法包括(但不限于)喷涂、浸涂、滚涂、刷涂、摊涂、流涂以及气相沉积。通常,将氟化组合物涂布在基材上以使在可进行干燥后,产生氟化组合物的单层。通常,这类单层为约 0.001 微米到约 1 微米厚,更通常为约 0.001 微米到约 0.10 微米厚。

[0065] 待处理基材可以通过本领域中已知的方法进行预清洁,以便在施加氟化组合物之前去除污染物。一种可用的预清洁方法是暴露于氧等离子体。对于这种预清洁来说,室内压力维持在 1.3Pa (10 毫托)到 27Pa (200 毫托)之间。等离子体是用 500W 到 3000W 的 RF 功率水平来产生。还可以在暴露于氧等离子体之前包括利用有机溶剂(如丙酮或乙醇)进行的溶剂洗涤步骤或酸蚀刻处理。

[0066] 如果使用气相沉积,那么氟化组合物在化学气相沉积期间汽化的条件可以根据多氟聚醚硅烷的结构和分子量而变化。对于某些实施例来说,汽化可在小于约 1.3Pa(约 0.01 托)的压力下,在小于约 0.013Pa (约 10^{-4} 托)的压力下或甚至约 0.0013Pa 到约 0.00013Pa (约 10^{-5} 托到约 10^{-6} 托)的压力下发生。对于这些实施例中的某些来说,汽化可在至少约 80℃、至少约 100℃、至少约 200℃或至少约 300℃的温度下发生。汽化可包括通过(例如)传导式加热、对流式加热和/或微波辐射加热来给予能量。

[0067] 在一些实施例中,例如,通过等离子体沉积来产生表面的实施例,气相沉积方法可以减少由于附加的处理和暴露于环境而污染基材表面的机会,相应地降低产率损失。此外,在通过等离子体沉积形成层时,可以在同一室或连接的真空室中更有效地涂布氟化组合物。另外,氟化组合物可以不需要酸条件和/或额外加热来固化。可用的真空室和设备是本领域已知的。实例包括 PLASMATHERM 3032 型(可得自普拉斯玛瑟姆公司(Plasmatherm)),

克瑞森(Kresson),新泽西州)和 900DLS(可得自美国赛提斯真空仪器公司(Satis Vacuum of America),葛洛夫港(Grove Port),俄亥俄州)。

[0068] 通过气相沉积来施加含氟化合物组合物通常包括将其和基材放入一个室中,降低所述室中的压力,并加热所述含氟化合物组合物。通常将含氟化合物组合物维持在坩埚中,但在一些实施例中,将其吸入多孔基质中,如陶瓷粒或金属网,并且在所述室中加热所述粒。

[0069] 将足够的能量施加到含氟化合物组合物,以将其改变为蒸气态,此蒸气随后时常在与其他组分合并之后以膜的形式停留在基材上。静电和/或电磁场可用于将原材料转换成其蒸气相的过程中并且可用于朝所述基材引导涂布颗粒。可用的气相沉积方法包括(例如)溅射、反应性溅射、蒸发、反应性蒸发、离子辅助反应性蒸发、离子束辅助沉积、阴极电弧蒸发、非平衡磁控溅射、高功率脉冲磁控溅射(HIPIMS)以及热蒸发和电子束(electron beam/e-beam)蒸发。可使用本领域中已知的气相沉积设备,如诸如美国专利 No. 4, 556, 471 (Bergman 等人)中公开的设备。

[0070] 氟化组合物可以与基材表面,例如,与具有 $-SiOH$ 基团的基材表面上的包含硅、氧以及氢的层进行化学反应,以便通过形成包括 $Si-O-Si$ 基团中的键的共价键而形成耐久性涂层。为了制备耐久性涂层,通常应该存在足够的水以促成上述可水解基团的水解,以便发生缩合以形成 $Si-O-Si$ 基团,从而发生固化。水可以(例如)存在于涂料组合物中、吸附到基材表面上或来自环境氛围。通常,如果在室温下在含水的氛围(例如相对湿度为约 30% 到约 50% 的氛围)中进行涂布方法,那么存在足够的水可供制备耐用涂层。

[0071] 待涂布基材通常可以在室温下(通常为 $15^{\circ}C$ 到 $30^{\circ}C$, 并且更通常为 $20^{\circ}C$ 到 $25^{\circ}C$)与涂料组合物接触。或者,可将涂料组合物施加到在例如介于 $60^{\circ}C$ 与 $150^{\circ}C$ 之间的温度下预先加热的基材上。在施加氟化组合物之后,可以干燥经过涂布的基材,并将所得涂层在环境温度(例如约 $15^{\circ}C$ 到约 $30^{\circ}C$)或高温(例如约 $40^{\circ}C$ 到约 $300^{\circ}C$)下固化足以发生固化的时间。

[0072] 可以使用任何基材,前提条件是其具有可涂布表面。通常,基材为固体。示例性基材可包括金属、陶瓷、合成和/或天然聚合物,和/或玻璃。为了获得最佳功效,基材应该具有含能够与第一多氟聚醚硅烷和第二多氟聚醚硅烷形成共价键的基团(例如羟基)的表面。

[0073] 可用的金属可选自例如由铬、铁、铝、铜、镍、锌、锡、不锈钢、黄铜以及它们的合金和组合组成的群组。

[0074] 基材的实例包括(但不限于)厨房和浴室水龙头、旋塞、把手、喷管、水槽、排水管、扶手、毛巾架、窗帘杆、洗碗机面板、冰箱面板、灶台、炉灶面板、烘箱面板、微波炉面板、排气罩、烤架、金属车轮或轮圈、剪刀刀片、裁纸刀、碎纸机、剃须刀片、切削工具、冲模、铸模、窗户、镜子、眼镜、瓷砖、浴盆、马桶以及水槽。

[0075] 在一些实施例中,可以通过沉积底漆或者一些其他表面物理或化学改性技术来改进基材表面的适合性。可使用等离子体沉积技术。例如,在一些实施例中,在用含氟化合物组合物涂布基材之前,在基材表面上沉积本领域中称为钻石样玻璃的包含硅、氧以及氢的层。

[0076] 通过等离子体沉积在至少一部分基材表面上形成钻石样玻璃层(例如包含硅、氧以及氢)可在具有电容耦合系统的合适的反应室中进行,所述电容耦合系统具有至少一个

由 RF (射频)源提供动力的电极和至少一个接地电极。关于制备钻石样玻璃层的材料和方法的细节可在(例如)美国专利 No. 6, 696, 157 (David 等人)和 6, 878, 419 (David 等人)中获得。

[0077] 通过以下非限制性实例进一步说明本发明的目的和优点,但这些实例中所述的具体材料及其用量,以及其他条件和细节不应视为对本发明进行不当限定。

[0078] 实例

[0079] 除非另外指明,否则在实例和说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等都是以重量计。除非另有说明,否则所有化学品都可购自或可得自化学品供应商,例如,奥德里奇化工公司(Aldrich Chemical Company),密尔沃基(Milwaukee),威斯康辛州。

[0080] 制备性实例 1

[0081] 以下说明描述 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m(\text{OCF}_2)_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (PE1) 的制备。

[0082] 在配备有热电偶、加料漏斗以及顶置式搅拌器的 1 升三颈圆底烧瓶中,将 FOMBLIN Z DOL 全氟聚醚二醇(157 克,当量重量=950 克/当量, m 和 q 可变化以使得当量重量平均为 950,可购自苏威索莱西斯公司(Solvay Solexis),休斯顿,田纳西州)溶解于 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚(150 毫升,可以商标名 NOVEC ENGINEERED FLUID HFE 7100 购自 3M 公司(3M Company),圣保罗,明尼苏达州)与二甲氧基乙烷(100 毫升)的混合物中。向此混合物中加入氢氧化钾(14.0 克,溶于 9 毫升水中),并且在搅拌下,将混合物加热到 40℃至 50℃之间后维持一小时。加入溴化四丁基铵(3.0 克,溶解于 1 毫升水中),随后经约 1 小时,经加料漏斗逐滴加入烯丙基溴(31 克)。然后在 45℃下将反应混合物搅拌 16 小时。连接蒸馏头,并蒸馏溶剂和水,直到反应釜温度达到约 120℃。然后,冷却反应混合物,并且在温度再次上升到约 120℃时施加 0.02 个大气压(2kPa)的真空。将混合物在此温度下保持约 1 小时。在冷却到室温后,加入 250 毫升 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚,并在真空下经烧结玻璃漏斗过滤混合物以去除固体。再用 75 毫升 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚洗涤固体。用 1% 盐酸水溶液将滤液洗涤一次,分离出含氟化合物下相,并通过旋转蒸发去除溶剂,得到 158 克呈琥珀色澄清液体状的所得 FOMBLIN Z DOL 的双(烯丙基醚)。红外分析显示,全氟聚醚二醇的 O-H 吸收带已完全消失。

[0083] 在氮气氛围下,将双(烯丙基醚)(35.8 克,0.017 摩尔)、13.5 克 $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0.067 摩尔)、100 克乙酸乙酯以及 0.16 克 2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)(以 VAZO 64 购自杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Co.),威明顿,特拉华州)合并并在配备有热电偶温度探针、磁性搅棒以及充水冷凝器的 250 毫升圆底烧瓶中。然后使用 Firestone 阀通过交替地从水抽气机抽吸真空并用干燥氮气破坏真空,使混合物脱气四次,并且将混合物加热到 70℃后维持 16 小时。通过旋转蒸发去除溶剂,并且通过在 0.002 个大气压(0.2kPa)下真空蒸馏去除过量巯基硅烷原料,得到 39.6 克 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m(\text{OCF}_2)_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $M_n=2372$ 克/摩尔。

[0084] 制备性实例 2

[0085] 以下说明描述

[0086] CF_3CF_2

[0087] $\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (PE2) 的制备。

[0088] 将异丙醇(300 毫升)放在配备有顶置式搅拌器、温度传感器以及加料漏斗的 2 升三颈圆底烧瓶中,并使用水/冰浴冷却到 10℃。加入几小份硼氢化钠(34 克,0.9 摩尔)。在氮气下搅拌,逐滴加入通过基本上如美国专利 No. 3,350,808 中关于氧化六氟丙烯的低聚所述而制备的低聚酰基氟化物的甲醇分解所制备的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ (979 克, $M_n=1379$, 0.71 摩尔)。将温度维持在 0℃ 与 10℃ 之间。在约 1 小时内完成酯加入。在酯加入完成后,使反应再进行 3 小时,继续搅拌并将温度维持在 0℃ 与 10℃ 之间。然后,使反应混合物升温到室温并搅拌过夜。

[0089] 在室温下向现在增稠的混合物中逐滴缓慢加入氯化铵水溶液(600 毫升,20 重量 % 水溶液)。使用冷却浴保持温度低于 35℃。加入所有氯化铵溶液后,在室温下将混合物搅拌约 1 小时。在此时间结束时,停止搅拌并分离各相。虹吸抽出水性上层,并使用 500 毫升份去离子水将醇下相另外洗涤两次。将残余物溶解于 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚中,并且利用已用盐酸水溶液酸化的水再洗涤一次。在相分离后,通过在减压下使用旋转蒸发仪在 60℃ 下蒸馏来去除残余溶剂,得到醇 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$, $M_n=1350$ 克 / 摩尔,呈无色油状。

[0090] 将上文制备的醇(503.8 克,0.373 摩尔)放在配备有顶置式搅拌器、热电偶、加料漏斗以及冷凝器的 2 升三颈圆底烧瓶中。向此烧瓶中加入 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚(475 毫升)、二甲氧基乙烷(320 毫升)以及氢氧化钾(31.6 克,溶解于 30 毫升水中),并在搅拌下将混合物加热到 40℃ 与 50℃ 之间后维持一小时。加入溴化四丁基铵(14.2 克,溶解于约 5 毫升水中),随后经约 1 小时的时间,经加料漏斗逐滴加入烯丙基溴(74.2 克,0.61 摩尔)。然后在 45℃ 下将反应混合物搅拌 16 小时。连接蒸馏头,并蒸馏溶剂和水,直到反应釜温度达到约 120℃。此后,冷却反应混合物,施加 0.02 个大气压(2kPa)的真空,并且使温度再次上升到约 120℃。将混合物在此温度下保持约 1 小时。在冷却到室温后,加入 500 毫升 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚,并在真空下经烧结玻璃漏斗过滤混合物以去除固体。用另外的 75 毫升 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚洗涤固体。用 2N 盐酸水溶液洗涤滤液一次,分离含氟化合物下相,并且通过旋转蒸发去除溶剂,得到 496 克呈琥珀色澄清液体状的相应烯丙基醚。红外分析显示,醇的 O-H 吸收带已完全消失。

[0091] 在氮气氛围下将烯丙基醚(25 克,0.018 摩尔, $M_n=1390$ 克 / 摩尔)、 $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (14.5 克,0.074 摩尔)、50 克乙酸乙酯、50 克 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚以及 0.1 克 2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(以 VAZ064 购自杜邦公司)合并并在配备有热电偶温度探针、磁性搅棒以及充水冷凝器的 250 毫升圆底烧瓶中。然后使用 Firestone 阀通过交替地从水抽气机抽吸真空并用干燥氮气破坏真空,使混合物脱气四次,并且将混合物加热到 70℃ 后维持 16 小时。通过旋转蒸发去除溶剂,并将残余物溶解于全氟化液体(以 PERFORMANCE FLUID PF-5060 购自 3M 公司,圣保罗,明尼苏达州)中,并通过用甲基乙基酮洗涤溶液,随后进行相分离,并且再用甲基乙基酮洗涤含氟化合物相来去除过量 3-巯丙基三甲氧基硅烷原料。通过旋转蒸发去除溶剂,得到 20 克巯基硅烷加合物 $\text{C}_3\text{F}_5\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $M_n=1590$ 克 / 摩尔。

[0092] 制备性实例 3

[0093] 以下说明描述 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (PE3) 的制备。

[0094] 在氮气氛围下将 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{H}$ (75 克, 0.013 摩尔, 以 KRYTOX PERFORMANCE LUBRICANT 157 FSH, $M_n=5692$ 购自杜邦公司) 和亚硫酰氯 (156 克, 1.3 摩尔) 合并并在配备有热电偶和冷凝器的 250 毫升圆底烧瓶中。向此混合物中加入约 2 毫升二甲基甲酰胺, 并且将混合物加热到 75°C 后维持约 18 小时。冷却反应混合物, 并向混合物中加入氟化液体 (以 FLUORINERT ELECTRONIC LIQUID FC-6003 购自 3M 公司) 和少量 3M NOVEC HFE7100 氢氟醚, 并且分离各相。然后将含氟化合物下相加入到分液漏斗中并用过量的甲醇直接处理以便将酸氯化物转化成甲基酯。去除甲醇并用甲醇将酯再洗涤一次。通过旋转蒸发去除甲醇, 得到 73.2 克甲基酯 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ 。

[0095] 中间物醇 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 基本上根据制备性实例 2 中所述的程序使用以下装料来制备: 73.2 克上文所制备的甲基酯 (0.013 摩尔)、2.0 克硼氢化钠 (0.053 摩尔)、50 毫升异丙醇以及 50 毫升 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚。在环境温度下而不是使用冷却浴进行反应。搅拌反应 16 小时后, 加入 50 毫升氯化铵溶液 (20 重量 % 水溶液), 随后再装入约 200 毫升 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚。分离含氟化合物相并且用等体积的加入少许盐水的水洗涤一次。然后通过旋转蒸发去除溶剂, 并且产物不经另外纯化即使用。

[0096] 中间物烯丙基醚 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 通过制备性实例 2 的修改形式来制备。将醇 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (42g, $M_n=5628$ 克 / 摩尔, 0.0075 摩尔) 放在配备有顶置式搅拌器、热电偶、加料漏斗以及冷凝器的 500 毫升三颈圆底烧瓶中。向此烧瓶中加入 225 毫升 3M NOVEC HFE 7200 氢氟醚和溶解于 5 毫升水中的 0.7 克氢氧化钾, 并且在搅拌下将混合物加热到 40°C 后维持 1 小时。加入溴化四丁基铵 (1.0 克, 溶解于 1 毫升水中), 随后加入烯丙基溴 (6.5 克, 0.054 摩尔)。然后在 40°C 下将反应混合物搅拌 16 小时。连接蒸馏头, 并蒸馏溶剂和水, 直到反应釜温度达到约 120°C 。此后, 冷却反应混合物, 并且在温度再次上升到约 120°C 时施加 0.02 个大气压 (2kPa) 的真空。将混合物在此温度下保持约 1 小时。在冷却到室温后, 加入 100 毫升 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚, 并在真空下经烧结玻璃漏斗过滤混合物以去除固体。用另外的 75 毫升 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚洗涤固体。用约 10 克硅胶和 20 克过滤助剂处理滤液, 然后再次过滤以去除轻微浑浊, 并且获得 37.5 克呈澄清油状的相应烯丙基醚 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

[0097] 在氮气氛围下将烯丙基醚 (10.4 克, 0.0018 摩尔, $M_n=5668$ 克 / 摩尔)、1.3 克 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0.007 摩尔)、10 克乙酸乙酯、25 克 3M NOVEC HFE 7200 氢氟醚以及 0.1 克 2,2'-偶氮双 (2-甲基丙腈) (以 VAZO 64 购自杜邦公司, 0.1 克) 合并并在配备有热电偶温度探针、磁性搅棒以及充水冷凝器的 100 毫升圆底烧瓶中。然后以标准方式, 使用 Firestone 阀通过交替地从水抽气机抽吸真空并用干燥氮气破坏真空, 使混合物脱气四次, 并且将混合物加热到 75°C 后维持 16 小时。通过旋转蒸发去除溶剂, 并将残余物溶解于全氟化液体 (以 PERFORMANCE FLUID PF-5060 购自 3M 公司) 中, 并通过用甲基乙基酮洗涤 PF-5060 溶液, 随后进行相分离来去除过量的巯基硅烷原料。通过旋转蒸发去除溶剂, 得到 9.6 克 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $M_n=5860$ 克 / 摩尔。

[0098] 制备性实例 4

[0099] 以下说明描述 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{O} - [\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 的制备。

[0100] 基本上如实例 1 中所述来制备此硅烷,但使用以下装料且溶剂发生如下变化:中间物含氟化合物二醇衍生自四氟丁二酰氟与六氟环氧丙烷的反应,并且由异构体混合物($m+n=0$ 到 2)组成,并且基本上如美国专利 No. 3, 574, 770 (Stump Jr. 等人)中所述来制备。如下由此二醇制备中间物双(烯丙基)醚。将二醇(100 克, $M_n=1220$ 克/摩尔, 0.082 摩尔)放在配备有顶置式搅拌器、热电偶、加料漏斗以及冷凝器的 500 毫升三颈圆底烧瓶中。向此烧瓶中加入 150 毫升 3M NOVEC HFE 7200 氢氟醚、100 毫升二甲氧基乙烷以及溶解于 9 毫升水中的 14 克氢氧化钾(0.21 摩尔),然后将混合物加热到 40℃ 与 50℃ 之间,并且搅拌 1 小时。加入溴化四丁基铵(3 克,溶解于约 1 毫升水中),随后经约 1 小时的时间,经加料漏斗逐滴加入 31 克烯丙基溴(0.256 摩尔)。然后在 45℃ 下将反应混合物搅拌 16 小时。连接蒸馏头,并蒸馏溶剂和水,直到反应釜温度达到约 120℃。此后,冷却反应混合物,并且在温度再次上升到约 120℃ 时施加 0.02 个大气压(2kPa)的真空。将混合物在此温度下保持约 1 小时。在冷却到室温后,加入 250 毫升 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚,并在真空下经烧结玻璃漏斗过滤混合物以去除固体。用另外的 75 毫升 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚洗涤固体。用 1 重量% 盐酸水溶液将滤液洗涤一次,并分离含氟化合物下相并且不经另外纯化即使用,得到 92 克相应的双(烯丙基醚), $M_n=1302$ 克/摩尔。

[0101] 在氮气氛围下将双(烯丙基醚)(25 克, 0.019 摩尔)、18.3 克 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (0.078 摩尔)、100 克乙酸乙酯以及 0.1 克 2, 2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(以 VAZO 64 购自杜邦公司)合并并在配备有热电偶温度探针、磁力搅拌棒以及充水冷凝器的 250 毫升圆底烧瓶中。然后以标准方式,使用 Firestone 阀通过交替地从水抽气机抽吸真空并用干燥氮气破坏真空,使混合物脱气四次,并且将混合物加热到 65℃ 后维持 16 小时。通过旋转蒸发去除溶剂并将残余物与全氟化液体(以 PERFORMANCE FLUID PF-5060 购自 3M 公司)混合,并且用甲醇洗涤混合物以去除过量的巯基硅烷原料。通过旋转蒸发去除溶剂,得到 12.9 克相应的巯基硅烷产物 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{O}-[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$, $M_n=1774$ 克/摩尔。

[0102] 制备性实例 5

[0103] 以下说明描述 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CFC}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (PE5) 的制备。

[0104] 在玻璃瓶中,将 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ (13.79 克, $M_n=1379$, 0.01 摩尔)和 4 克 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (2 摩尔当量过量)混合,用氮气吹扫,然后在室温下搅拌 24 小时。然后在分液漏斗中用甲醇(5×50 克份)洗涤所得澄清反应混合物。收集下部且在室温下用真空泵干燥 3 小时,得到 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CFC}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 1510 克/摩尔。

[0105] 含硅层的等离子体沉积方法

[0106] 使用构建用于进行反应离子蚀刻(RIE)并且具有 1.34 米下动力电极和中心气体泵的 Plasma-Therm3032 型间歇式反应器(可购自普拉斯玛瑟姆有限责任公司(Plasma-Therm, LLC, St.), 圣彼得堡, 佛罗里达州)来沉积含硅层。利用罗茨鼓风机(roots blower)(Edwards EH1200 型,可购自绝对真空产品有限公司(Absolute Vacuum Products Limited), 西苏塞克斯, 英国),在干式机械泵(Edwards iQDP80 型,可购自绝对真空产品有限公司, 西苏塞克斯, 英国)的支持下泵吸腔室。RF 动力由 5kW、13.56MHz 固态产生器(RFPP

RF50S0 型,可购自先进能量工业公司(Advanced Energy Industries),柯林斯堡,科罗拉多州)经阻抗匹配网络来传递。所述系统具有 0.666Pa 的标称基础压力。气体的流速由 MKS 流量控制器(可购自 MKS 仪器公司(MKS Instruments),安多弗,马萨诸塞州)来控制。

[0107] 将基材样品放在上述间歇式等离子体设备的通电电极上。在一系列处理步骤中进行等离子体处理。首先,通过以下方式用氧等离子体处理基材:使氧气以 500 标准立方厘米/分钟的流速和 500 瓦特的等离子体功率流动 60 秒。在氧等离子体处理之后,通过以下方式来沉积钻石样玻璃膜:使四甲基硅烷气体以 150 标准立方厘米/分钟的流速、500 瓦特的等离子体功率流动 4 秒。在钻石样玻璃膜沉积之后,将基材暴露于流速为 500 标准立方厘米/分钟、等离子体功率为 500 瓦特的氧等离子体,持续 60 秒。

[0108] 用涂料组合物涂布不锈钢金属配件的方法

[0109] 制备基材(即不锈钢配件,可购自科勒公司(Kohler Company),科勒,威斯康辛州)以便通过以下方式用涂料组合物来涂布:首先将其浸入异丙醇(IPA)中,然后在沉积 DLG 涂层之前,用拭棉(以 TEXWIPE TX309 购自伊工净化公司(ITW Texwipe Company),克纳斯维尔,北卡罗莱纳州)对其进行擦拭。然后根据上述含硅层的等离子体沉积方法,用钻石样玻璃(DLG)涂层涂布测试基材。在 DLG 沉积之后,将制品浸入相应的涂料调配物中,并且照这样在烘箱中在 250℃和环境压力下干燥约 30 分钟。然后,使其在空气中冷却降到室温,并且用 TEXWIPES TX 309 拭棉擦拭 3 次。

[0110] 易清洁性测试的方法

[0111] 使用沙皮尔(Sharpie)测试,如下测试经过涂布的基材的易清洁性:将蓝色永久记号笔(可以 SHARPIE 记号笔购自三福德公司(Sanford Corporation),橡树溪,伊利诺伊州)用于此目的,在制品的同一个位置作记号三次。等级为 1 的易清洁性意味着记号聚集成珠状,而且不可能在制品上书写。等级为 5 的易清洁性意味着记号非常难以擦除。中间等级在 1 到 5 量表上分等级。所报告的等级为三次测试的平均值。通过以下方式对经过涂布的样品进行水处理:将其浸入填充蒸馏水的 500 毫升玻璃瓶中并且放在设定在 75℃的烘箱中持续 100 小时。对这些水处理过的样品重复所述程序并相应地分等级。水处理后等级为 1 或 2 的易清洁性代表令人满意的反应,而等级 3 到 5 不可接受。

[0112] 实例 1-6 和比较例 1-12

[0113] 实例 1-6 和比较例 1-14 的涂料组合物是通过以下方式制备:将所指示的硅烷化合物加入到 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚中直到达到所指示的浓度。比较例 10 是通过以下方式制备:将 4.5 克制备性实例 5 的硅烷化合物、如上文所述而制备的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CFC}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 以及 0.5 克 ECC-1000EASY CLEAN COATING 溶液(可购自 3M 公司)混合在 95 克 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚中。比较例 11 是通过以下方式制备:将 5 克 ECC-1000 EASY CLEAN COATING 溶液(可购自 3M 公司)混合在 95 克 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚中,而比较例 12 是通过以下方式制备:将 5 克 NOVEC EGC-1720 ELECTRONIC COATING 溶液(可购自 3M 公司)混合在 95 克 3M NOVEC HFE 7100 氢氟醚中。然后按照用上述涂料组合物涂布不锈钢金属配件的方法,将实例 1-6 及比较例 1-12 和 14 的组合物涂布在不锈钢配件样品上。将比较例 13 涂布在未经过 DLG 涂布的不锈钢配件样品上,但另外用与其他样品相同的方式进行处理。然后,按照上述易清洁性测试方法来测试经过涂布的样品的易清洁性。对于实例 1-6 和比较例 1-12 中的每一个,其在热水处理前后的易清洁性等级记录在

表 1 中。在表 1 (下表) 中,“重量 %”意味着重量百分比。

[0114] 表 1

	硅烷化合物在 HFE-7100 中的浓度	易清洁性等级	水处理后的易清 洁性等级
实例 1	4.5 重量% PE2; 0.5 重量% PE4	1	1
实例 2	4.5 重量% PE2; 0.5 重量% PE1	1	1
实例 3	4.5 重量% PE3; 0.5 重量% PE1	1	2
实例 4	4.5 重量% PE3; 0.5 重量% PE4	1	2
实例 5	0.3 重量% PE2; 0.2 重量% PE1	1	1
实例 6	0.475 重量% PE3; 0.025 重量% PE1	1	1
比较例 1	0.1 重量% PE1	1	3
比较例 2	0.5 重量% PE1	1	4
比较例 3	0.2 重量% PE2	1	5
比较例 4	1 重量% PE2	1	3
比较例 5	5 重量% PE2	1	4
比较例 6	0.2 重量% PE3	1	3
比较例 7	1 重量% PE3	1	2
比较例 8	5 重量% PE3	1	3
比较例 9	5 重量% PE5	1	5
比较例 10	4.5 重量% PE5; 0.5 重量% ECC-1000	1	3
比较例 11	5 重量% ECC-1000	1	2
比较例 12	0.1 重量% ECG-1720	1	3
比较例 13	4.5 重量% PE2; 0.5 重量% PE1	1	5
比较例 14	0.25 重量% PE3; 0.25 重量% PE4	1	3

[0116] 本文所提及的所有专利和出版物特此以全文引用的方式并入本文中。在不脱离本发明的范围和精神的条件下,本领域的技术人员可对本发明进行各种修改和更改,并且应当理解,本发明不应不当地受限于本文所述的示例性实施例。

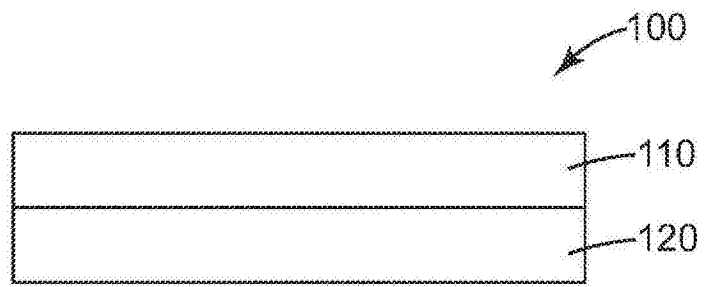


图 1