

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02822644.5

[51] Int. Cl.

C08G 65/336 (2006.01)

C08G 77/00 (2006.01)

C09D 183/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100349959C

[22] 申请日 2002.10.25 [21] 申请号 02822644.5

[30] 优先权

[32] 2001.11.15 [33] US [31] 10/002,543

[86] 国际申请 PCT/US2002/034278 2002.10.25

[87] 国际公布 WO2003/044075 英 2003.5.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.14

[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 迈克尔·S·特拉萨斯

马克·J·佩尔特

鲁道夫·J·达姆斯

[56] 参考文献

US5702509 1997.12.30

US5550184 1996.8.27

JP6-296850 1994.10.25

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 14 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

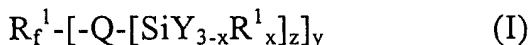
用于水输送氟化硅烷的组合物

[57] 摘要

本发明涉及用于将氟化硅烷水输送到基底上的可稀释的非水浓缩物和水稀释物，用水稀释物组合物处理基底从而使其斥油和斥水的方法，及具有由水稀释物制得的涂层的制品。

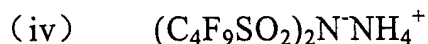
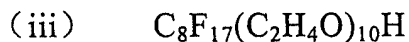
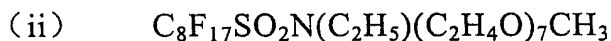
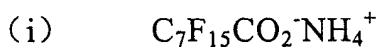
1. 一种可稀释的非水浓缩物，含有非水均匀的混合物，该混合物含有：

(a) 至少一种通式 I 所示的氟化硅烷：

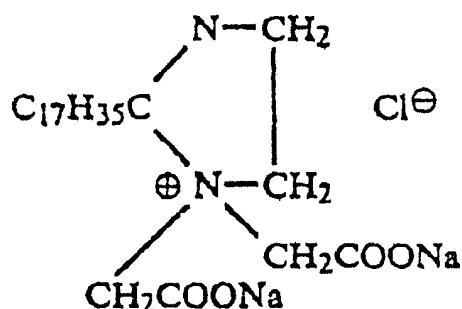


其中 R_f^1 代表单官能或双官能的氟化基团；Q 独立地代表有机双官能或三官能连接基团； R^1 独立地代表 C_1 - C_4 烷基；Y 独立地代表可水解基团；x 是 0 或 1；y 是 1 或 2；及 z 是 1 或 2；及

(b) 至少一种氟化表面活性剂，其中该氟化表面活性剂选自：

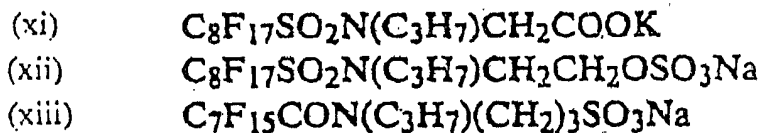
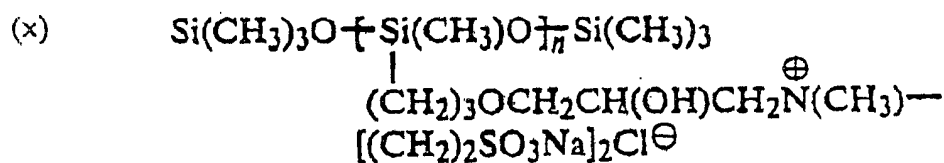


(vii)

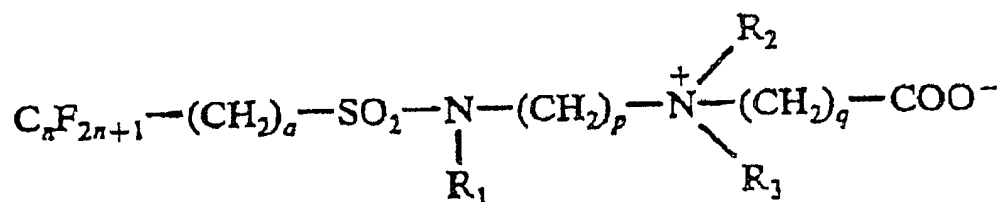


(ix)

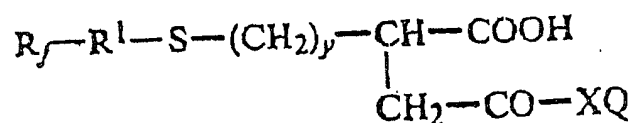




其中 R_f 为 1~18 个碳原子的直链或支链全氟烷基, 或有 2~6 个碳原子的全氟烷氧基取代的全氟烷基; R₁ 是氢或低级烷基; 每个 R₂、R₄ 和 R₅ 独立地为氢或 1~12 个碳原子的烷基; R₃ 是氢、1~12 个碳原子的烷基、苯基、甲苯基和吡啶基; R₆ 是 1~12 个碳原子的直链或支链的亚烷基、2~12 个碳原子的亚烷基硫基亚烷基、2~12 个碳原子的亚烷基氧基亚烷基或 2~12 个碳原子的亚烷基亚氨基亚烷基, 其中 N 原子是仲或叔原子; M 是氢, 单价碱金属、碱土金属、有机碱或铵; n 是对应于 M 的化合价的整数, 如 1 或 2;

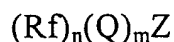


其中 n 表示从 1~20 的整数, a 表示从 2 到 10 的整数, q 表示从 0 到 10 的整数, p 表示从 0 到 10 的整数, 每个 R₁、R₂ 和 R₃ 可相同或不相同地为氢、C₁₋₆ 烷基或 C_nF_{2n+1}-(CH₂)_a-SO₂;

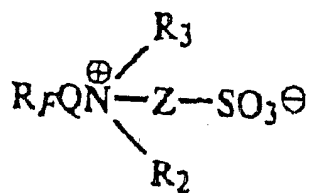


其中, Rf 为全氟烷基或全氟烷氧基全氟烷基, R¹ 是直链或支链的亚烷基、亚烷基硫基亚烷基、亚烷基氧基亚烷基或亚烷基亚氨基亚烷基, X 是氧或氨基, Q 是含有至少一个氨基的有机基团, y 为 0 或 1, 和相应的琥珀酰亚胺;

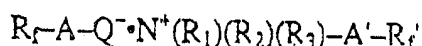
(xvii) 如下通式的水可溶全氟脂肪族表面活性剂



其中 Rf 是至少 3 个碳原子的氟化的、饱和的、单价非芳香的基团, 其可为直链、支链或环状并可包括仅与碳原子相连的三价氮原子和氧, 其中氢和氯原子可为取代基, 条件是每两个碳原子不超过一个碳原子连有氢或氯; n 是 1 或 2; Q 是多价连接基团; m 为 0~2 的整数; Z 是水溶性基团, 可为阴离子、阳离子、非离子、两性部分或其组合, 其中阴离子部分选自 CO₂H、CO₂M、SO₂M, SO₃H, SO₃M, OP(OH)₂ 和 OP(OM)₂, 其中 M 是金属离子, 其中阳离子部分选自 NH₂ 和 NHR, 其中 R 是甲基/乙基或丁基, NR'₃A', 其中 R' 是甲基、乙基、丁基, 或氢, A' 是阴离子及其中非离子部分选自 -NR₂→O, 和衍生于聚环氧乙烷和混合的环氧乙烷-环氧丙烷多元醇的那些, 和其中混合的或两性基团选自 -N(C₂H₄OH)₂, -NHC₂H₄NHC₂H₄NH₂, -N⁺(CH₃)₂C₂H₄CO₂⁻, [N⁺(CH₃)₂C₂H₄COONa]OH⁻, 和 -N(CH₃)(C₂H₄CO₂H)→O; 及其中通式 (Rf)_n(Q)_mZ 的水溶性全氟脂肪族表面活性剂, 在 25℃ 在水中的溶解度为至少 0.01wt%, 在浓度为 0.25% 或更小的水溶液中, 表面张力小于 28 达因/厘米;



其中 R_F 表示支链或直链脂肪族全氟链 C_nF_{2n+1}, n 是 1~20 的整数, Q 和 Z 每个表示双价有机连接基团, R₂ 和 R₃ 为含有 1~6 个碳原子的烷基;



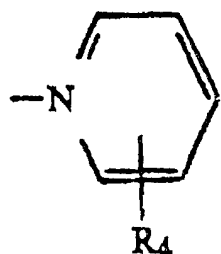
其中

R_f 和 R_f' 独立地表示 4~18 个碳原子的直链或支链全氟烷基;

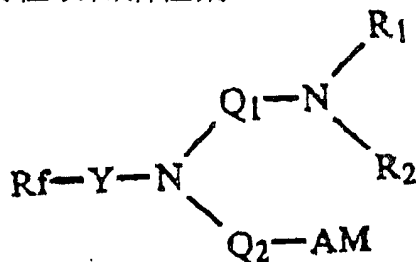
A 和 A' 独立地表示 1~18 个碳原子的支链或直链或未取代的脂肪族链, 其可包括醚、硫化物、砜、亚砜、仅与碳原子连接的三价氮原子、羰基、亚磺酰氨基、酰氨基或亚芳基, 条件是 A 直接键合, 但 A' 必须含有至少一个碳原子; Q 表示羧酸盐、磺酸盐、磷酸盐或膦酸盐;

R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为氢、苯基、或 1~8 个碳原子的烷基, 其可为未取代或由卤素、羟基或芳基取代; $-(CHR_4CH_2O)_yR_5$ 其中 y 为 1~20, R_4 为氢或 1~4 个碳原子的烷基, R_5 为氢或甲基, 或 R_1 与 R_2 与所连接的氮一起表示哌啶基、吗啉基或哌嗪基; 或

其中 R_1 、 R_2 和 R_3 与所连接的氮一起表示吡啶鎓或取代的吡啶鎓

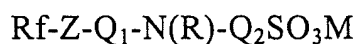


(xx) 含氟的氨基酸类两性表面活性剂

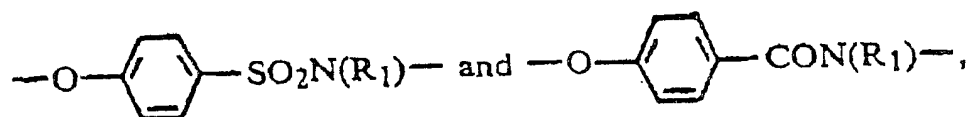


其中 R_f 表示 3~20 个碳原子的氟代的脂肪族基团, Y 表示 $-SO_2-$ 或 $-CO-$, Q_1 和 Q_2 表示有机二价连接基团, 其选自脂肪族烃基、羟基取代的脂肪族烃基, 芳香族烃基和取代的芳香族烃基, R_1 和 R_2 表示氢原子, 具有 1~12 个碳原子的脂肪族烃基, 或由亲水性基团取代的脂肪族烃基, 或 R_1 和 R_2 彼此连接与相邻的氮一起形成环, A 表示阴离子亲水基团, 选自 $-COO^-$, $-SO_3^-$, $-OPP(OH)O^-$, 和 M 表示氢原子、碱金属、碱土金属、氨基或有机阳离子基团;

(xxi) 含氟氨基磺酸盐类表面活性剂

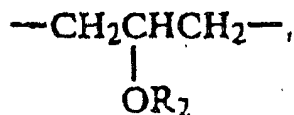


其中 R_f 表示具有 3~20 个碳原子的氟代脂肪族基团, Z 是二价连接基团, 选自 $-SO_2N(R_1)-$, $-CON(R_1)-$, $-(CH_2CH_2)_i-SO_2N(R_1)-$

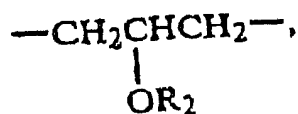


其中, R_1 表示氢原子或具有 1~12 个碳原子的烷基, i 表示 1~10 的整数,

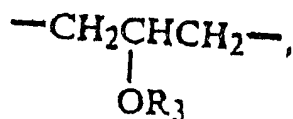
Q_1 表示 $(\text{—CH}_2)_j$, 其中 j 是 1~6 的整数或



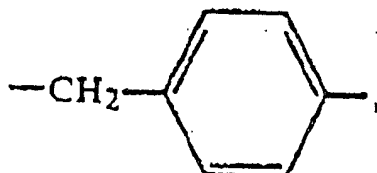
其中 j 是 1~6 的整数或



其中 R_2 表示氢原子或具有 1~3 个碳原子的烷基, R 表示氢原子、烷基或具有 1~3 个碳原子的羟基烷基, $\text{—Q}_2\text{SO}_3\text{M}$ 或 $\text{—(CH}_2)_k\text{COOM}$, 其中 k 表示 1~4 的整数, Q_2 表示 $(\text{—CH}_2)_l$, 其中 l 表示 1~4 的整数,

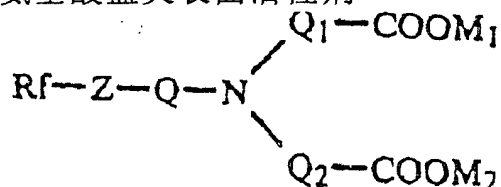


其中 R_3 表示氢原子或具有 1~3 个碳原子的烷基, 或

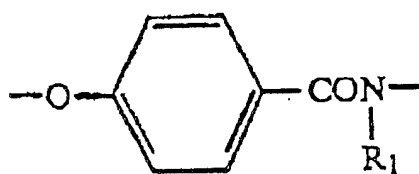
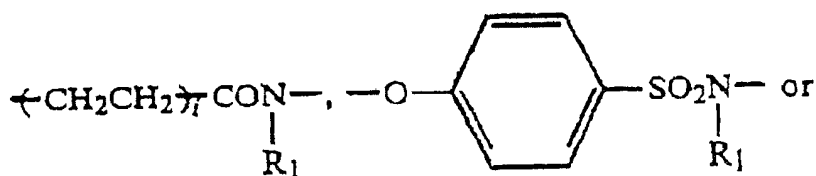
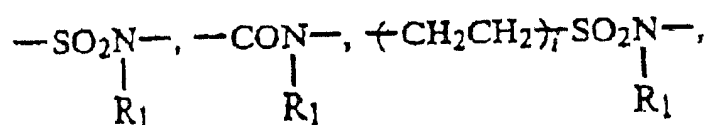


M 表示阳离子原子或选自氢原子、碱土金属和 $\text{—N(H)}_m(\text{R}_4)_n$ 的原子基团, 其中 R_4 表示具有 1~3 个碳原子的烷基或羟基烷基, m 和 n 为 0~4 的整数, 条件是 $m+n=4$;

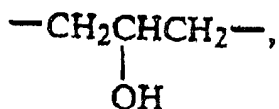
(xxii) 含氟的氨基酸盐类表面活性剂



其中, R_f 表示具有 3~20 个碳原子的多氟代烷基, 其可含氧原子、多氟链烯基、多氟环己基、多氟环己基-烷基或多氟环己基-链烯基, Z 表示选自如下的二价连接基团

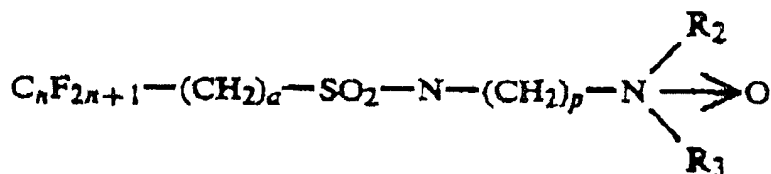


[其中 R_1 表示具有 1~12 个碳原子的烷基, 链烯基或含有芳香环的单价基团, 或 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—R}_2$ (其中 R_2 表示氢原子或具有 1~6 个碳原子的烷基, j 表示 1~6 的整数), i 表示 1~3 的整数], Q 表示 $\text{—(CH}_2\text{)}_i\text{—}$



$\text{—(CH}_2\text{)}_m\text{—O(CH}_2\text{)}_n\text{—}$ 或 $\text{—(CH}_2\text{)}_p\text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_q\text{—}$ (其中 i 是 1~6 的整数、 m 和 n 是 2~6 的整数, p 和 q 是 2 或 3), 每个 Q_1 和 Q_2 表示二价连接基团 $\text{—(CH}_2\text{)}_r\text{—}$ 或 $\text{—(CH}_2\text{)}_s\text{—}$ (其中, r 和 s 是 1~3 的整数), 每个 M_1 和 M_2 表示氢原子或无机或有机阳离子;

(xxiii)



$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 是直链或支链全氟链, n 是 1~20 的整数, a 是 2~10 的整数, p 是 0~10 的整数, R_1 是或氢原子或具有 1~6 个碳原子的烷基基团, R_2 和 R_3 是具有 1~6 个碳原子的烷基;

(xxiv) 氟代脂肪族两性表面活性剂



其中 R_f 为氟代脂肪族基团; X 选自 CO 和 SO_2 ; R^1 和 R^2 表示 1~12 个碳原子的二价有机基团; 每个 R 基团表示类似的或不同的基团, 其独立选自氢、

芳基和烷基, 所述芳基和烷基具有 1~18 个碳原子, 其可为未取代或取代的, 而且任意两个 R 基团可以与所连接的 N 原子一起形成杂环, A⁻是阴离子衍生的或选自 -CO₂⁻, -SO₂⁻, -SO₃⁻, -OSO₃⁻ 和 -OP(OH)O⁻;

(xxv) 氟代脂肪族阴离子表面活性剂; 和

(xxvi) 聚合的氟代表面活性剂。

2. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水浓缩物, 其中 Y 独立地选自甲氧基、乙氧基、可选择地含有一个醚氧的 C₃-C₆ 烷氧基及其混合物。

3. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水浓缩物, 其中所述的至少一种氟化硅烷选自下面通式所示的化合物:

(MeO)₃SiCH₂CH₂CH₂NHCO-CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_nCF₂CONHCH₂CH₂CH₂Si(OMe)₃, 其中 m 和 n 平均值为 10~12;

C₃F₇O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)CONHCH₂CH₂CH₂Si(OMe)₃, 其中 p 的平均值为 4~15; 及

(MeO)₃Si(CH₂)₃NHCOCF(CF₃)(OCF₂CF(CF₃))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)CONH(CH₂)₃Si(OMe)₃, 其中 m 和 p 的平均值为 1~20, m+p ≤ 20, 及 n 为 2~4。

4. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水浓缩物, 其中所述的至少一种氟化表面活性剂选自 C₄F₉SO₂N(CH₃)(C₂H₄O)_nCH₃, 其中 n_{avg} 为 7; C₃F₇O(CF(CF₃)CF₂O)_nCF(CF₃)CO₂⁻NH₄⁺, 其中 n_{avg} 为 13。

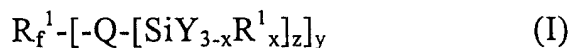
5. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水浓缩物, 其中所述的至少一种氟化表面活性剂是聚合的氟化表面活性剂。

6. 一种水稀释物含有:

a. 含有水或水溶剂混合物的稀释介质, 该水溶剂混合物含有水和至少一种水混溶性助溶剂; 及

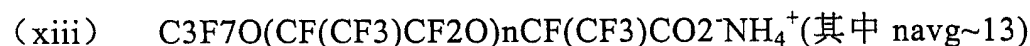
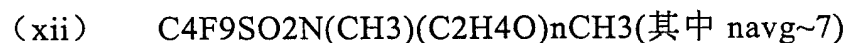
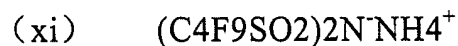
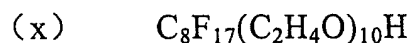
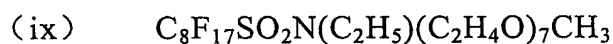
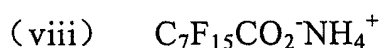
b. 可稀释的非水浓缩物, 其含有非水均匀的混合物, 该混合物含有:

i. 至少一种通式 I 所示的氟化硅烷:

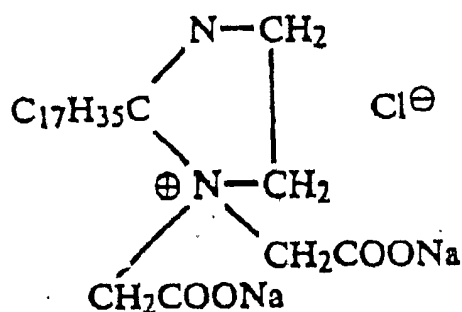


其中 R_f^1 代表单官能或双官能的氟化基团; Q 独立地代表有机双官能或三官能连接基团; R^1 独立地代表 C_1 - C_4 烷基; Y 独立地代表可水解基团; x 是 0 或 1; y 是 1 或 2; 及 z 是 1 或 2; 及

ii. 至少一种氟化表面活性剂, 其中该氟化表面活性剂选自:



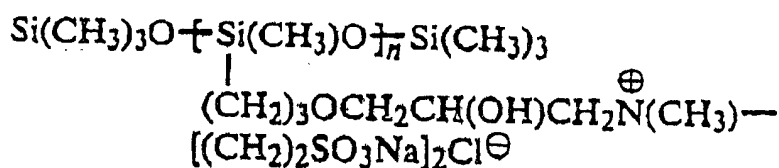
(vii)



(ix)



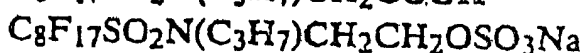
(x)



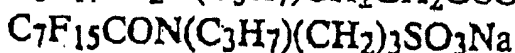
(xi)



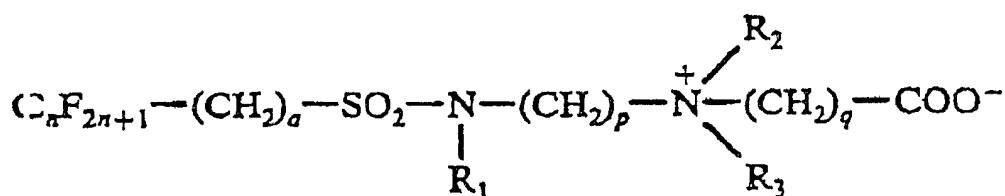
(xii)



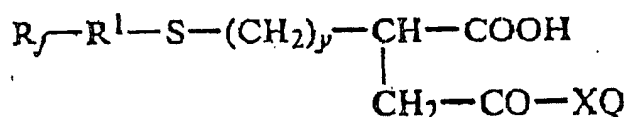
(xiii)



其中 Rf 为 1~18 个碳原子的直链或支链全氟烷基, 或有 2~6 个碳原子的全氟烷氧基取代的全氟烷基; R₁ 是氢或低级烷基; 每个 R₂、R₄ 和 R₅ 独立地为氢或 1~12 个碳原子的烷基; R₃ 是氢、1~12 个碳原子的烷基、苯基、甲苯基和吡啶基; R₆ 是 1~12 个碳原子的直链或支链的亚烷基、2~12 个碳原子的亚烷基硫基亚烷基、2~12 个碳原子的亚烷基氧基亚烷基或 2~12 个碳原子的亚烷基亚氨基亚烷基, 其中 N 原子是仲或叔原子; M 是氢, 单价碱金属、碱土金属、有机碱或铵; n 是对应于 M 的化合价的整数, 如 1 或 2;

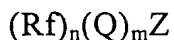


其中 n 表示从 1~20 的整数, a 表示从 2 到 10 的整数, q 表示从 0 到 10 的整数, p 表示从 0 到 10 的整数, 每个 R₁、R₂ 和 R₃ 可相同或不相同地为氢、C₁₋₆ 烷基或 C_nF_{2n+1}-(CH₂)_a-SO₂;

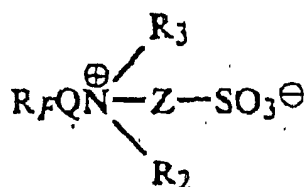


其中, Rf 为全氟烷基或全氟烷氧基全氟烷基, R¹ 是直链或支链的亚烷基、亚烷基硫基亚烷基、亚烷基氧基亚烷基或亚烷基亚氨基亚烷基, X 是氧或氨基, Q 是含有至少一个氨基的有机基团, y 为 0 或 1, 和相应的琥珀酰亚胺;

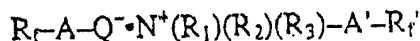
(xvii) 如下通式的水可溶全氟脂肪族表面活性剂



其中 Rf 是至少 3 个碳原子的氟化的、饱和的、单价非芳香的基团，其可为直链、支链或环状并可包括仅与碳原子相连的三价氮原子和氧，其中氢和氯原子可为取代基，条件是每两个碳原子不超过一个碳原子连有氢或氯；n 是 1 或 2；Q 是多价连接基团；m 为 0~2 的整数；Z 是水溶性基团，可为阴离子、阳离子、非离子、两性部分或其组合，其中阴离子部分选自 CO_2H 、 CO_2M 、 SO_2M 、 SO_3H 、 SO_3M 、 $OP(OH)_2$ 和 $OP(OM)_2$ ，其中 M 是金属离子，其中阳离子部分选自 NH_2 和 NHR ，其中 R 是甲基/乙基或丁基， NR'_3A' ，其中 R' 是甲基、乙基、丁基，或氢，A' 是阴离子及其中非离子部分选自 $-NR_2 \rightarrow O$ ，和衍生于聚环氧乙烷和混合的环氧乙烷-环氧丙烷多元醇的那些，和其中混合的或两性基团选自 $-N(C_2H_4OH)_2$ 、 $-NHC_2H_4NHC_2H_4NH_2$ 、 $-N^+(CH_3)_2C_2H_4CO_2^-$ ， $[N^+(CH_3)_2C_2H_4COONa]OH^-$ ，和 $-N(CH_3)(C_2H_4CO_2H) \rightarrow O$ ；及其中通式 $(Rf)_n(Q)_mZ$ 的水溶性全氟脂肪族表面活性剂，在 25℃ 在水中的溶解度为至少 0.01wt%，在浓度为 0.25% 或更小的水溶液中，表面张力小于 28 达因/厘米；



其中 R_F 表示支链或直链脂肪族全氟链 C_nF_{2n+1} ，n 是 1~20 的整数，Q 和 Z 每个表示双价有机连接基团， R_2 和 R_3 为含有 1~6 个碳原子的烷基；



其中

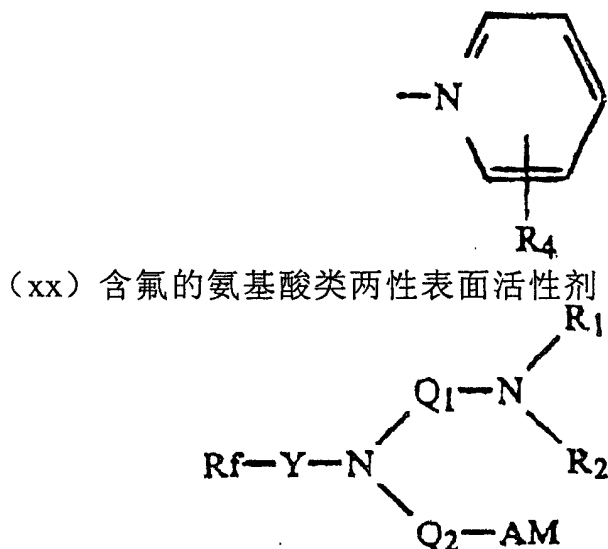
R_f 和 $R_{f'}$ 独立地表示 4~18 个碳原子的直链或支链全氟烷基；

A 和 A' 独立地表示 1~18 个碳原子的支链或直链或未取代的脂肪族链，其可包括醚、硫化物、砜、亚砜、仅与碳原子连接的三价氮原子、羰基、亚磺酰氨基、酰氨基或亚芳基，条件是 A 直接键合，但 A' 必须含有至少一个碳原子；

Q 表示羧酸盐、磺酸盐、磷酸盐或膦酸盐；

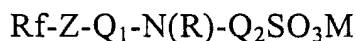
R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为氢、苯基、或 1~8 个碳原子的烷基，其可为未取代或由卤素、羟基或芳基取代； $-(CHR_4CH_2O)_yR_5$ 其中 y 为 1~20， R_4 为氢或 1~4 个碳原子的烷基， R_5 为氢或甲基，或 R_1 与 R_2 与所连接的氮一起表示哌啶基、吗啉基或哌嗪基；或

其中 R_1 、 R_2 和 R_3 与所连接的氮一起表示吡啶鎓或取代的吡啶鎓

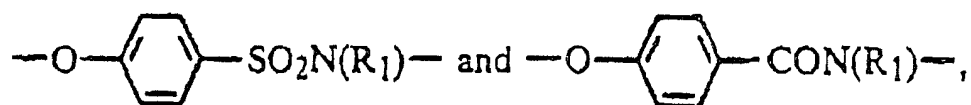


其中 R_f 表示 3~20 个碳原子的氟代的脂肪族基团， Y 表示 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ ， Q_1 和 Q_2 表示有机二价连接基团，其选自脂肪族烃基、羟基取代的脂肪族烃基，芳香族烃基和取代的芳香族烃基， R_1 和 R_2 表示氢原子，具有 1~12 个碳原子的脂肪族烃基，或由亲水性基团取代的脂肪族烃基，或 R_1 和 R_2 彼此连接与相邻的氮一起形成环， A 表示阴离子亲水基团，选自 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-OPP(OH)O^-$ ，和 M 表示氢原子、碱金属、碱土金属、氨基或有机阳离子基团；

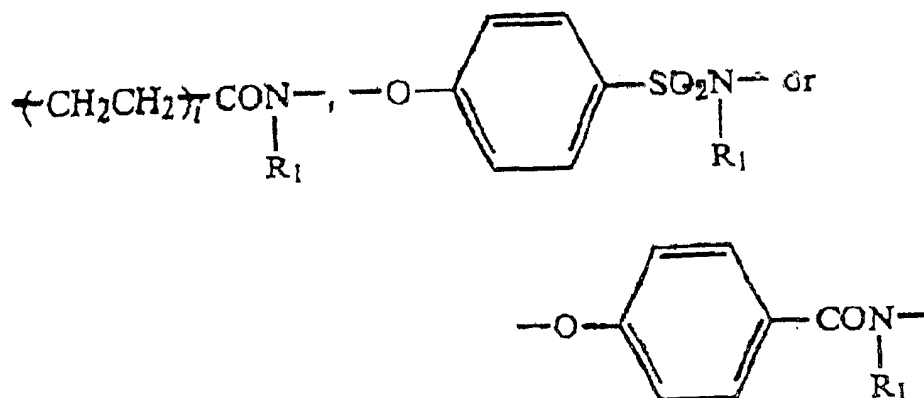
(xxi) 含氟氨基磺酸盐类表面活性剂



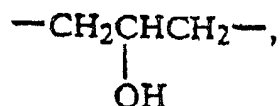
其中 R_f 表示具有 3~20 个碳原子的氟代脂肪族基团， Z 是二价连接基团，选自 $-SO_2N(R_1)-$ 、 $-CON(R_1)-$ 、 $-(CH_2CH_2)_i-SO_2N(R_1)-$



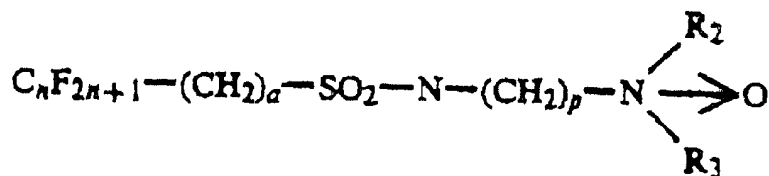
其中， R_1 表示氢原子或具有 1~12 个碳原子的烷基， i 表示 1~10 的整数，



[其中 R_1 表示具有 1~12 个碳原子的烷基, 链烯基或含有芳香环的单价基团, 或 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---R}_2$ (其中 R_2 表示氢原子或具有 1~6 个碳原子的烷基, j 表示 1~6 的整数), i 表示 1~3 的整数], Q 表示 $\text{---(CH}_2\text{)}_i\text{---}$

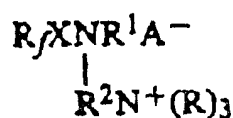


$\text{---(CH}_2\text{)}_m\text{---O---(CH}_2\text{)}_m\text{---}$ 或 $\text{---(CH}_2\text{)}_p\text{---O---(CH}_2\text{)}_2\text{---O---(CH}_2\text{)}_q\text{---}$ (其中 i 是 1~6 的整数、 m 和 n 是 2~6 的整数, p 和 q 是 2 或 3), 每个 Q_1 和 Q_2 表示二价连接基团 $\text{---(CH}_2\text{)}_r\text{---}$ 或 $\text{---(CH}_2\text{)}_s\text{---}$ (其中, r 和 s 是 1~3 的整数), 每个 M_1 和 M_2 表示氢原子或无机或有机阳离子;



$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 是直链或支链全氟链, n 是 1~20 的整数, a 是 2~10 的整数, p 是 0~10 的整数, R_1 是或氢原子或具有 1~6 个碳原子的烷基基团, R_2 和 R_3 是具有 1~6 个碳原子的烷基;

(xxiv) 氟代脂肪族两性表面活性剂



其中 R_f 为氟代脂肪族基团; X 选自 CO 和 SO_2 ; R^1 和 R^2 表示 1~12 个碳原子的二价有机基团; 每个 R 基团表示类似的或不同的基团, 其独立选自氢、芳基和烷基, 所述芳基和烷基具有 1~18 个碳原子, 其可为未取代或取代的, 而且任意两个 R 基团可以与所连接的 N 原子一起形成杂环, A^- 是阴离子衍生的或选自 ---CO_2^- , ---SO_2^- , ---SO_3^- , ---OSO_3^- 和 ---OP(OH)O^- ;

- (xxv) 氟代脂肪族阴离子表面活性剂；和
- (xxvi) 聚合的氟代表面活性剂。

7. 一种处理基底的方法，包括如下步骤：将权利要求 6 所述的水稀释物涂敷到所述基底上，及固化所述的水稀释物。

8. 一种物品，其包括：

- a. 基底；及
- b. 在所述基底上的涂层，其通过将权利要求 6 所述的水稀释物涂敷到所述基底上并固化所述的水稀释物而得到。

用于水输送氟化硅烷的组合物

发明领域

本发明涉及将氟化硅烷水输送到基底上。本发明尤其涉及一种可稀释的非水浓缩物，其含有至少一种氟化硅烷和至少一种氟化表面活性剂，其与水或水溶剂一起可形成水稀释物，从而可涂布或固化在基底上。

发明背景

通过将熔融态或溶解在挥发性有机溶剂中的氟化硅烷涂敷到基底上，可将良好的斥油和斥水涂层涂布到某些基底上。通过使用催化剂经加热可将涂敷的氟化硅烷固化，从而将氟化硅烷固定到基底上。(例如参见美国专利第 3,012,006 号(Holbrook et al.))。然而，使用挥发性有机溶剂通常对环境有害，并且由于溶剂的可燃性这也是很危险的。因此，开发将氟化硅烷涂敷到基底上的可选择方法，其使用水输送。(例如参见美国专利第 5,274,159 号(Pellerite et al.)、美国专利第 5,702,509 号(Pellerite et al.)及美国专利第 5,550,184 号(Halling))。

用于将氟化硅烷水输送到基底上的公知组合物的一个问题在于这种组合物没有较长的保存期。另一个问题在于在将它们涂布到基底上之前它们需要高剪切混合。公知的组合物具有较高的固体含量，因此生成较厚的涂层。

尽管使用水输送将氟化硅烷水输送到基底上在本领域是公知的，但是却一直需要可提供具有下述性质的用于水输送氟化硅烷的组合物

- 1) 能相对较长时间地保存；
- 2) 不需要高剪切混合或输入其它的机械能量；
- 3) 具有相对较低的固体含量，这使得它们能在玻璃和其它基底

上很容易较薄地涂布；及 4) 同时一旦涂敷到基底并固化，就能提供耐久的涂层。

发明概述

本发明提供用于水输送氟化硅烷的组合物。一种组合物是可稀释的非水浓缩物，另一种组合物是水稀释物，其含有可稀释的非水浓缩物和稀释介质，稀释介质包括水或水溶剂混合物。

可稀释的非水浓缩物含有非水均匀的混合物，该混合物含有(a) 至少一种通式 I 所示的氟化硅烷：

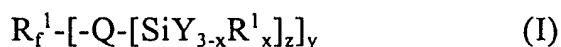


其中 R_f^1 代表单官能或双官能的氟化基团；Q 独立地代表有机双官能或三官能连接基团； R^1 独立地代表 C_1 - C_4 烷基；Y 独立地代表可水解基团；x 是 0 或 1；y 是 1 或 2；及 z 是 1 或 2；及(b) 至少一种氟化表面活性剂。可稀释的非水浓缩物可选择地还含有至少一种有机助溶剂和至少一种添加剂中的一种或两种。

可稀释的非水浓缩物在涂布到基底上之前必须用水或水溶剂混合物稀释。有利的是，可稀释的非水浓缩物在适合的保存条件下具有大于约 1 天的相对较长保存期，优选大于约 14 天，最优选大于约 6 个月。可稀释的非水浓缩物比稀释形式的运输和保存起来更经济。可稀释的非水浓缩物可以在欲涂布的位置稀释，这有利于使稀释的选择更具有灵活性，因此可更好地选择被涂敷的涂层的厚度。仅通过用手摇动可稀释的非水浓缩物和水或水溶剂混合物所成的混合物就可将可稀释的非水浓缩物分散进水或水溶剂混合物中(从而形成水稀释物)。不需要其它的机械处理，如高剪切混合或超声降解。

水稀释物含有：(a) 含有水或水溶剂混合物的稀释介质，该水溶剂混合物含有水和至少一种水混溶性助溶剂；及(b) 可稀释的非水浓

缩物，其含有非水均匀的混合物，该混合物含有(i) 至少一种通式 I 所示的氟化硅烷：



其中 R_f^1 代表单官能或双官能的氟化基团；Q 独立地代表有机双官能或三官能连接基团； R^1 独立地代表 C_1 - C_4 烷基；Y 独立地代表可水解基团；x 是 0 或 1；y 是 1 或 2；及 z 是 1 或 2；及(ii) 至少一种氟化表面活性剂。

水稀释物可涂敷到基底上，从而提供耐久的涂层。有利的是，本发明的水稀释物具有相对较低的固体含量，这使得它们能在玻璃或其它硅质基底上更容易较薄地涂布，其它硅质基底例如具有对厚度敏感的光学性质的基底。本发明的水稀释物在处理中没有使用有机溶剂或基本上减小了有机溶剂的使用，而有机溶剂是易燃的和/或对环境有害。水稀释物在适合的保存条件下也具有至少几小时的保存期。

本发明的其它实施方案包括处理基底的方法、含有基底的制品及通过涂布并固化水稀释物而形成的涂层。

发明详细说明

可稀释的非水浓缩物

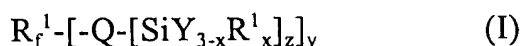
本发明的可稀释的非水浓缩物含有非水均匀的混合物，该混合物含有至少一种氟化硅烷和至少一种氟化表面活性剂。可稀释的非水浓缩物可选择地还含有至少一种有机助溶剂和至少一种添加剂。

“均匀混合物”当用来指可稀释的非水浓缩物时解释为可稀释的非水浓缩物是稳定的，即至少在从可稀释的非水浓缩物制备水稀释物所需的时间内基本上没有沉淀或基本上没有相分离发生，然而优选及为了商业实施的目的，可稀释的浓缩物在适合的保存条件下(封闭容器，无水，室温)至少在约 1 小时内是稳定的，优选约为 6 个月或更久。可稀释的非水浓缩物可是透明的或有点浑浊。

术语“非水”指没有加入水作为可稀释的非水浓缩物的成分。然而，可以有从组合物的其它组分中外来的水，但是水的总量对可稀释的非水浓缩物的保存期或稳定性不应有不利的影响(即优选为小于可稀释的非水浓缩物的约 0.1wt%)。

氟化硅烷

可稀释的非水浓缩物的氟化硅烷具有如下通式



其中 R_f^1 代表单官能或双官能的氟化基团，可选择地含有一个或多个醚氧原子，Q 独立地代表有机双官能或三官能连接基团， R^1 独立地代表 C_1 - C_4 烷基，Y 独立地代表可水解基团；x 是 0 或 1；y 是 1 或 2；及 z 是 1 或 2。通式 I 的氟化硅烷与水是不相容的(即氟化硅烷基本上不能与水结合以形成单相混合物)和不相混溶的(即氟化硅烷基本上不能与水结合从而生成具有单一 T_g 或 T_m 的组合物或混合物)。

单官能或双官能的氟化基团 R_f^1 包括直链、支链和/或环状结构，其可是饱和或不饱和的。优选是全氟化基团(即所有的 C-H 键均被 C-F 键代替)。然而，氢或氯可以作为取代基来代替氟，只要对于每两个碳原子而言二者中的不超过一个原子存在，并且优选地如果氢和/或氯存在，那么 R_f^1 基团以至少一个全氟甲基作为端基。

在一个实施方案中， R_f^1 包括含有选自如下的全氟化重复单元的单和/或双官能的全氟聚醚： $-(C_nF_{2n})-$ 、 $-(C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ 及其组合。在这些重复单元中，Z 是氟原子、全氟烷基、氧取代的全氟烷基、全氟烷氧基或氧取代的全氟烷氧基，所有的都可以是直链、支链或环状，并优选含有约 1~约 9 个碳原子和约 0~约 4 个氧原子。含有由这些重复单元组成的聚合物部分的全氟聚醚的例子公开在美国专利第 6,277,485 号 (Invie et al.) 中(此专利在此引为参考)。对于单官能的全氟聚醚而言，

端基可以是 $(C_nF_{2n+1})-$ 、 $(C_nF_{2n+1}O)-$ 或 $(X'C_nF_{2n}O)-$ ，其中 X' 例如是 H、Cl 或 Br。优选地，这些端基是全氟化的。在这些重复单元或端基中， n 是 1~6，优选为 1~3。

优选的双官能的全氟聚醚的近似平均结构包括 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$ ； $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ ， n 为 2~4； $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ ；及 $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3-$ ；其中 m 和 p 的平均值为 0~50，条件是 m 和 p 不同时为 0。在这些结构中特别优选的近似平均结构是 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$ 、 $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ 及 $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ ，其中 n 为 2~4， $m+p$ 的平均值为约 4~约 20。

特别优选的单官能的全氟聚醚的近似平均结构包括 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 和 $CF_3O(C_2F_4O)_pCF_2-$ ，其中 p 的平均值是 4~50。就合成而言，这些化合物通常包括低聚物和/或聚合物分布，所以 p 和 m 可以是非整数。近似平均结构是针对这种分布的近似平均。

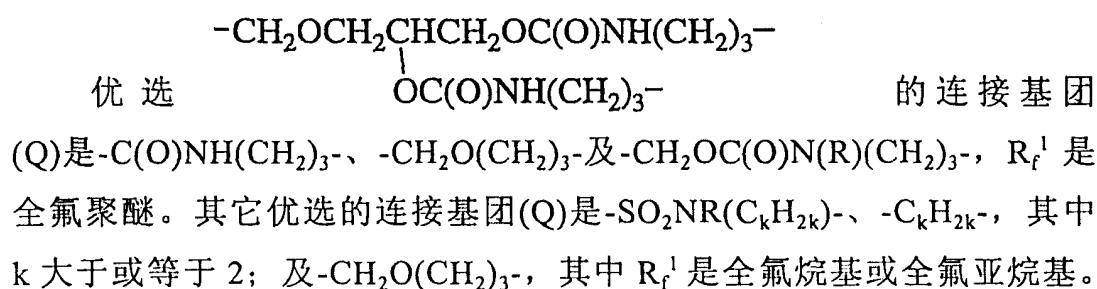
作为合成中所用方法的结果这些分布也可含有不含有官能团的全氟链(惰性流体)或多于两个端基(支链结构)。通常可以使用含有按重量计小于约 10% 的非官能化的化合物(例如没有硅烷基团的那些)的分布。

在全文中当用到分布(m 、 n 和 p)时，例如，术语“ p 的平均值”可以与术语“对 p 而言的平均值”、“数值平均 p ”及符号“ p_{avg} ”、“ p_{av} ”交换使用。如上所述，指代分布的不同方式意指同一件事情。

在另一个实施方案中， R_f^1 包括单和双官能的全氟烷基及全氟亚烷基，其通式分别为 $C_nF_{2n+1}-$ 和 $-C_nF_{2n}-$ ，其中 n 是 3~20，优选为 4~10。这种基团可以是直链或支链的或其混合物。

适合的连接基团 Q 包括双官能的或三官能的有机连接基团，可选择地其含有杂原子(例如硫、氧、氮等)和/或官能团(例如酰胺、酯、磺酰胺、碳酸酯等)。

Q 基团的例子包括包括但不限于双官能基团： $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 、 $-(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{S}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 及 $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R})(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ ，其中 R 是氢或 C_1 - C_4 烷基，及其中 k 是 2~25；及三官能基团：

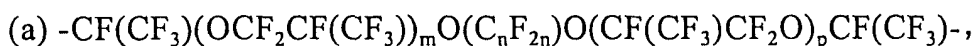


在通式 I 中 Y 独立地代表可水解基团。可水解基团具体优选的例子包括甲氧基、乙氧基、可选择地含有一个醚氧的 C₃-C₆ 烷氧基、及其混合物。如果在氟化硅烷中有超过一种类型的 Y，那么每一个 Y 都是可水解基团，但不需要它们是相同的可水解基团。

R¹ 独立地代表 C₁-C₄ 烷基。优选的烷基例子包括甲基和乙基。

通式 I 的氟化硅烷其分子量(数均)至少约为 300 克/摩尔, 优选地至少约为 500 克/摩尔, 最优选为至少约 1000 克/摩尔~3000 克/摩尔。

对于通式 I 而言, 优选的氟化硅烷的基团包括如下的那些, 其中:
 R_f^1 是:



其中 m 和 p 的平均值为 $1 \sim 20$,

$m+p \leq 20$, 更优选 $m+p = \text{约 } 4 \sim 12$, 及

n 为 1~4; 或

(b) $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_2-$, $m+p$ 的平均值为 16~24;

(c) $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)-$, 其中 p 的平均值为 4~15;

(d) $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_2-$, 其中 p 的平均值为 5~20; 或

(e) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n-$, 其中 $n_{\text{avg}}=1\sim20$;

Q 独立地是有机双官能或三官能连接基团, 可选择地含有杂原子或官能团;

R^1 独立地是 C_1 - C_4 烷基;

Y 独立地选自甲氧基、乙氧基、可选择地含有一个醚氧的 C_3 - C_6 烷氧基及其混合物;

x 是 0 或 1;

y 是 1 或 2; 及

z 是 1 或 2。

当 R_f^1 是全氟烷基或全氟亚烷基时, R_f^1 可以包括直链、支链或环状结构, 其可是饱和或不饱和的。 R_f^1 可以由通式 $-\text{C}_{k'}\text{F}_{2k'+1}$ 的全氟烷基或 $-\text{C}_{k'}\text{F}_{2k'}$ 的全氟亚烷基来代表, 其中 k' 为约 3~约 20, 更优选地为约 6~约 12, 最优选为约 7~约 10。参照通式 I, 双官能或三官能的 Q 基团可以包括直链、支链或环状结构, 其可是饱和或不饱和的。

通常适合的氟化硅烷包括异构体的混合物(例如含有直链和支链的全氟烷基的化合物的混合物)。也可使用具有不同 k' 值的氟化硅烷的混合物。

优选的氟化全氟烷基硅烷的例子包括但不限于下面的:

$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;
 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$;
 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{Et})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;
 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$; 及

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 。如果需要可以使用这些氟化的全氟烷基硅烷的混合物。

使用常规的技术可以合成通式 I 的氟化硅烷。例如，根据美国专利第 3,810,874 号(Mitsch et al.)和美国专利第 3,646,085 号(Bartlett)所教导的方法可将商业上可购得的或容易合成的全氟聚醚酯与官能化的硅烷结合，如 3-氨基丙基三硅烷，这两件专利在此引为参考。这些材料在用于可稀释的非水浓缩物之前可以被纯化也可不被纯化。

可稀释的非水浓缩物组合物中通常所含的氟化硅烷其量占可稀释的非水浓缩物的约 10wt%~约 80wt%，优选为约 20wt%~约 75wt%，最优选为约 25wt%~约 50wt%。

氟化表面活性剂

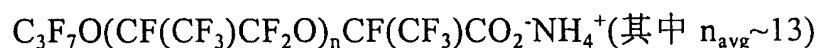
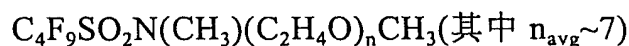
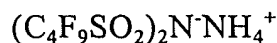
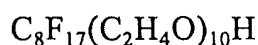
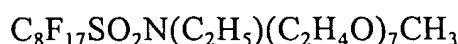
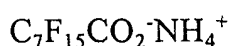
表面活性剂被定义为“一种物质，当在体系中以较低浓度存在时，其具有吸附在体系的表面或界面上的性质，并具有可将这些表面的表面或界面自由能明显改变的性质。”(Milton J. Rosen, “Surfactants and Interfacial Phenomena, ” Second Ed., John Wiley & Sons, New York, NY, 1989, page 1)。这些表面活性剂具有“由对[a]溶剂具有极小的吸引力而被称为疏液基团的结构基团和对[a]溶剂具有极强吸引力而被称为亲液基团的基团所组成的特性分子结构....”(Milton J. Rosen, “Surfactants and Interfacial Phenomena, ” Second Ed., John Wiley & Sons, New York, NY, 1989, pages 3-4)。当溶剂是水的时，疏液基团通常是非极性基团，如烷基或氟化烷基，而亲液基团是极性基团。

术语“氟化的”(用在术语氟化表面活性剂中)表明烷基部分的氢原子至少约 75%、优选至少约 85%、更优选至少约 95%被氟原子取代。可选择地，其余的氢原子可被其它卤素原子取代，如被氯原子取代。

氟化表面活性剂起到稳定乳状液的作用(即一个液相的液滴分散在另一个液相中),并有助于可稀释的非水浓缩物中的氟化硅烷和有机助溶剂的溶解性或相容性(如果有一种或多种有机助溶剂)。

用在本发明中的氟化表面活性剂是两性物质,其包括一个或多个疏水的氟化物部分及一个或多个可增溶的亲水部分。这类物质称为“Fluorinated Surfactants and Repellents (氟化表面活性剂和排斥剂)”, Second Edition, by E. Kissa, Surfactant Science Series, Volume 97, Marcel Dekker, Inc.: New York, 2001, pp1-21。氟化表面活性剂其氟含量按重量计至少为 10%。这些氟化表面活性剂可是单体或聚合物,其分子量为约 300~约 100,000 克/摩尔,优选为约 400~约 20,000 克/摩尔。疏水的氟化物基团例如可以是含有约 3~约 20 个碳原子的全氟烷基,或分子量为约 300~约 10,000 克/摩尔的一价或二价全氟聚醚。在氟化表面活性剂中的亲水基团可以是阴离子型的(如羧酸盐)、阳离子型的(如季铵)、非离子型的(如低聚(氧乙烯))或两性型的(如氧化胺),只要它们不含有可引起本发明的浓缩物不稳定的官能团,例如强酸性基团、强碱性基团或氟化物离子所引起的污染。

代表性的氟化表面活性剂包括但不限于下面的:

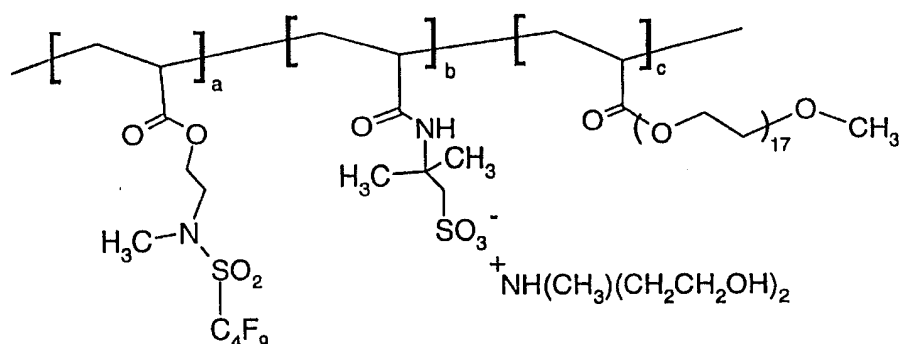


本发明的这些和其它的氟化表面活性剂例子例如公开在美国专利第 3,772,195(Francen)、4,090,967(Falk)、4,099,574(Cooper et al.)、4,242,516(Mueller)、4,359,096(Berger)、4,383,929(Bertocchio et al.)、4,472,286(Falk)、4,536,298(Kamei et al.)、4,795,764(Alm et al.)、

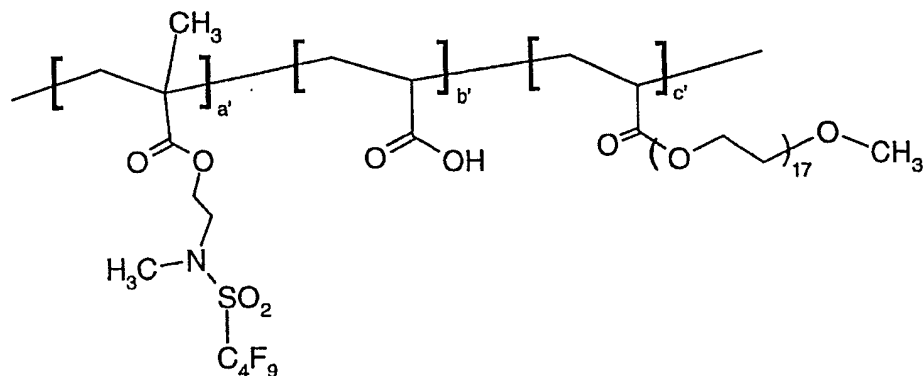
4,983,769(Bertocchio et al.)及 5,085,786(Alm et al.)号中, 在此引入这些专利作为参考。这些氟化表面活性剂中的多种是可从 Minnesota Mining and Manufacturing Company (St. Paul, Minnesota)以商标 FLUORAD™ 购得, 或从 E.I. DuPont de Nemours and Co. (Wilmington, Delaware)以商标 ZONYL™ 购得。

本发明中也可使用聚合的氟化表面活性剂。可用在本发明中的聚合的氟化表面活性剂的例子公开在美国专利第 3,787,351(Olson)号、美国专利第 4,668,406(Chang)号及 PCT 国际公布号 WO 01/30873 中, 在此引入这些专利作为参考。

可以使用的聚合的氟化表面活性剂的例子包括无规共聚物氟化表面活性剂。无规共聚物氟化表面活性剂含有下面的结构:



其中 a: b: c 的摩尔比为约 30: 约 1: 约 32, 及其中表面活性剂的分子量为约 1,000~约 4,000 克/摩尔; 及



其中 a': b': c'的摩尔比为约 3: 约 3: 约 1, 及其中表面活性剂的分子量为约 5,000~约 40,000 克/摩尔。

在可稀释的非水浓缩物中通常所含的氟化表面活性剂其量达到可稀释的非水浓缩物的约 50wt%, 优选达到约 30wt%, 最优选达到约 15wt%。

可选择有机助溶剂

本发明的可稀释的非水浓缩物可选择地也可含有一种或多种有机助溶剂。有机助溶剂是一种有机液体成分, 其可使表面活性剂和氟化硅烷相容(在缺少有机助溶剂它们不相容的情况下), 并可降低可稀释的非水浓缩物的粘度。

适合的有机助溶剂是有机溶剂或有机溶剂的混合物, 其包括但不限于脂肪醇, 如甲醇、乙醇及异丙醇; 酮, 如丙酮或甲乙酮; 酯, 如乙酸乙酯或甲酸甲酯; 醚, 如二异丙醚, 1,4-二氧杂环己烷及二乙二醇二甲醚; 及酰胺, 如 N-甲基吡咯烷酮及 N,N-二甲基甲酰胺。可以单独使用氟化的有机溶剂或与非氟化的有机助溶剂一起使用, 如七氟丁醇、三氟乙醇及六氟异丙醇。

优选的有机助溶剂是脂肪醇。一些优选的脂肪醇的例子是乙醇、甲醇及异丙醇。其它例子包括 DOWANOL™ PnP(可从 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI 得到)及 DOWANOL™ PM(可从 Sigma-Aldrich 得到)等。

优选地, 有机助溶剂是水可混溶的。此外, 优选地, 有机助溶剂的沸点低于 200°C。

在可稀释的非水浓缩物中如果使用, 通常所含的有机助溶剂其量达到可稀释的非水浓缩物的约 75wt%, 优选达到约 50wt%。

可选择的添加剂

可稀释的非水浓缩物也可以含有一种或多种可选择的添加剂。

一些可选择的添加剂是催化剂，一旦可稀释的非水浓缩物被稀释并涂布在基底上，那么添加剂有助于可稀释的非水浓缩物的固化/或交联。当需要时可加入固化添加剂以促进固化。这种固化添加剂可利用酸前体的形式，一旦受热、紫外光、可见光、电子束照射或微波照射其将产生酸。酸前体例如包括铈盐及碘鎓盐、及烷磺酸或氟代烷磺酸的烷基酸，这些公开在美国专利第 6,204,350(Liu et al.)中。

某些添加剂可用作潜在的或受热活化的固化添加剂及用作表面活性剂，如全氟羧酸、烷基磺酸、芳基磺酸、全氟芳基磺酸的铵盐及全氟烷基磺酰亚胺。因此，可稀释的非水浓缩物可以包括这些双功能表面活性剂中的一种，而可以不需要单独的催化剂。

其它可能的可选择的添加剂包括但不限于烃类表面活性剂、硅酮表面活性剂、抗菌剂、UV 吸收剂、烃类硅烷、及无机物质的微米或纳米颗粒，如二氧化硅或二氧化钛。

在可稀释的非水浓缩物中可选择的添加剂或多种添加剂其量按重量计达到可稀释的非水浓缩物的约 50%，更优选按重量计达到约 5%。

可稀释的非水浓缩物可通过以任何顺序并以本领域公知的方式混合这些成分而制得。优选地，对于含有至少一种氟化硅烷、至少一种氟化表面活性剂和至少一种有机助溶剂的实施方案而言，首先混合表面活性剂和有机助溶剂，然后再将氟化硅烷加到混合物中。

如果在混合这些成分后，可稀释的非水浓缩物没有立即变成均匀的，那么随着时间的增长浓缩物将变成均匀的。然而，为加速均匀性，可以加热可稀释的非水浓缩物。

为了容易制备等原因，在使用前通常用稀释介质稀释可稀释的非水浓缩物(或者通常制得的水稀释物组合物)。

优选在本发明的可稀释的非水浓缩物中避免存在某些化学功能物质如强酸(即磺酸、矿物酸、磷酸及全氟化的酸)及诸如氟化物离子的物质，如果这些物质会导致相应的水稀释物和/或可稀释的非水浓缩物本身不稳定。

水稀释物

本发明的另一个实施方案是一种水稀释物，其含有：上述的可稀释的非水浓缩物；及稀释介质，其含有水或水溶剂混合物，该混合物含有水和水混溶性助溶剂。水稀释物也可含有可选择的添加剂。

稀释介质

水稀释物的稀释介质含有水或水溶剂混合物。水溶剂混合物含有水和水混溶性助溶剂。

水混溶性助溶剂的例子包括但不限于甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、二乙二醇二甲醚、DOWANOL™ PM 及 N-甲基吡咯烷酮。

在水稀释物(如果使用水溶剂混合物)中所含的水混溶性助溶剂的量取决于欲用来涂布水稀释物的涂布技术及取决于生成的经涂布的基底所需要的特性。

可选择的添加剂

水稀释物可选择地也可含有至少一种添加剂。一些添加剂的例子如上所述。水稀释物的可选择的添加剂可以是可稀释的非水浓缩物的添加剂之外的。如上关于可稀释的非水浓缩物所讨论的那样，优选避免使用对水稀释物的稳定性有不利影响的添加剂，这些添加剂可能包

括强酸性物质和氟化物离子，水稀释物的 pH 为约 2~约 11，最优选为约 4~约 8。

水稀释物可通过首先混合可稀释的非水浓缩物的成分，然后将可稀释的非水浓缩物加到稀释介质中而制得。然而，优选通过将稀释介质加到可稀释的非水浓缩物中而制得水稀释物。

通常在水稀释物中的可稀释的非水浓缩物的量为水稀释物的约 0.05wt%~约 10wt%，优选为约 0.1wt%~约 2wt%。水稀释物可以是透明的溶液及有点浑浊的溶液。

在可稀释的非水浓缩物被稀释后，可以将可选择的添加剂或多种添加剂加到水稀释物中。一种优选的可选择的添加剂是如上所述的那些固化添加剂，其可加到水稀释物中，其量达到水稀释物的约 3wt%。

水稀释物通常以足量涂敷到基底上(在下面的方法中详细说明基底)，从而产生斥水和油的涂层。这种涂层可以是极薄的，例如约 1~约 2 纳米厚，尽管实际中涂层可以更厚，例如厚度达到约 50 纳米。

可选择地，首先用水稀释物处理基底，然后用酸处理，从而促进硅烷的固化。可以涂敷纯酸，但优选以水或有机溶剂的溶液来涂敷。

本发明的水稀释物可充分地扩散到基底上，从而使经处理的基底的全部表面具有一致的性质。此外，水稀释物最小化或未使用挥发性有机化合物(VOCs)，从而减小了污染及潜在的损害、可燃性和溶剂挥发。

方法

本发明也提供处理基底的方法，包括如下步骤：将如上所述的本发明的水稀释物涂敷到基底上，及固化水稀释物以形成处理的基底。

可以用本发明的水稀释物处理的适合基底包括但不限于具有硬表面的基底，其优选具有能够与硅烷反应的官能团，如在硅质基底上的-OH。优选地，基底表面的这种反应通过具有活性氢原子的官能团进行，如-OH。当不存在这种活性氢原子时，基底首先在含氧的等离子体或电晕气氛中处理，从而使其对氟化硅烷具有反应活性。

基底的处理使得处理的表面对污物有较低的保持力，并且由于处理的表面的斥油斥水质使其更容易清洁。由于处理的表面的较高程度的耐久性，因而不论长期曝光或使用及重复清洗，这些所需要的性质都可以保持。

优选地，在涂敷本发明的水稀释物之前清洗基底，从而保持最佳的特性，特别是耐久性，即优选地欲涂敷的基底表面在涂布之前基本上没有有机杂质。清洗技术取决于基底的类型，例如包括使用有机溶剂如丙酮或乙醇的洗涤步骤，或用反应性气相处理，如空气等离子体或UV/臭氧。

适用的基底包括但不限于纺织品、衣物、皮革、纸、硬纸板、地毯、陶瓷、涂釉陶瓷、瓷器、平板玻璃、空心玻璃、金属(如铝、铁、不锈钢、铜等)、金属氧化物、天然或人造石头、热塑性材料(如聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、乙烯基聚合物、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物，如苯乙烯/苯烯腈共聚物、及聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯)、油漆(如基于丙烯酸树脂类的那些)、粉末涂料(如聚氨酯、环氧或混合粉末涂料)及木材。

优选的基底包括金属和硅质基底，如陶瓷、涂釉陶瓷、玻璃、混凝土、灰泥、水泥浆及天然和人造石头。特别优选的基底包括涂釉陶瓷和玻璃。各种具有至少一种基底制品能够有效地用本发明的水稀释物处理，从而在其上提供斥水和斥油涂层。例子包括涂釉陶瓷瓷砖、

搪瓷浴缸或马桶、玻璃淋浴板、建筑玻璃、车辆的各种零件(如镜子或挡风玻璃)、及涂釉陶瓷或搪瓷材料。

另一种特别优选的基底是其上具有抗反射(AR)膜的基底。抗反射(AR)膜可通过在由玻璃或塑料制成的基底上真空喷射金属氧化薄膜来制备,其特别适用于电子设备的显示装置中。这种金属氧化物膜是相对多孔的,并由相对粗糙外形的颗粒簇组成。AR膜有助于降低光耀眼和反射。当AR膜是导电性的时,它们也有助于降低放出静电和电磁发射。由此AR膜的主要应用是提供相对增强和抗反射性质,从而提高诸如计算机显示器等显示装置的可读性。美国专利第5,851,674号中(Pellerite et al.)公开有AR膜,此专利在此引为参考。

喷射的金属氧化物抗反射膜通常是耐久和均匀的。此外,可以控制它们的光学性质。它们也具有极高的表面能和折射率。然而,喷射的金属氧化物表面的较高表面能使其易受有机杂质的污染(如皮脂油)。表面污染物的存在使得金属氧化物涂层的抗反射性能发生退化。此外,由于表面污染物较高的折射率,因此其受到终端用户的注意。本发明的方法使得在抗反射膜上的保护性涂层相对耐久,比抗反射膜本身更耐污染和更易清洁。

优选地,在抗反射制品上的水稀释物的干燥涂层的全部涂层厚度大于单层(其通常大于约1.5纳米(nm)厚)。即优选地,在具有AR膜的制品上从水稀释物得到的涂层厚度至少约为2.0 nm以实现抗污染的目的,更优选厚度至少约为3.0 nm。优选地,其厚度小于约10.0 nm,更优选其厚度小于约5.0 nm。从水稀释物得到的涂层其量通常基本上没有改变抗反射制品的抗反射特性。

将水稀释物涂敷到基底上的方法包括但不限于喷射涂布法、旋转涂布法、浸渍涂布法、流动涂布法和辊压涂布法等。用于水稀释物的

优选涂布方法包括喷射涂布法。可以使水稀释物通过适合的喷口、喷嘴或喷孔以气流或雾状的形式喷射到基底表面。

欲涂布的基底通常可与水稀释物在室温下接触(通常为约 20°C~约 25°C)。可选择地,水稀释物可被涂敷到例如是在 60°C~150°C 的温度下经预热处理的基底上。这对于工业生产是特别有用的,例如在生产线末端的窑炉后立即处理瓷砖。涂布后,处理的基底可在环境温度或较高的温度下在足以干燥或固化的时间内进行干燥和固化。

在基底上得到的涂层可用 UV 照射或加热固化。对于 UV 固化而言,可以加入固化添加剂(如上面所述的那些可选择的添加剂)。热固化在约 40~约 300°C 的较高温度下进行,尽管可能不需要较高的温度。用于固化的热量可通过最初预热具有足够热容的基底来提供,或者通过在涂布后能外部热源加热涂布的基底来提供。

制品

本发明的另一个实施方案是一种制品,其包括:(a) 基底(如上所述的);及(b) 通过将水稀释物(上述的)涂敷到所述基底上并固化所述的水稀释物而得到的在所述基底上的涂层。

实施例

下面通过实施例进一步说明本发明,但在这些实施例中所述的特定材料及其用量、及条件和细节不应该不恰当地用于解释本发明。

表 1 材料表

材料	结构(和/或化学名称)	可得到
氢氧化铵	NH_4OH ; ~28% wt, 在水中	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
DBI NH_4	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2 \backslash \\ \text{N}^- + \text{NH}_4 \\ \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2 / \end{array}$	共同未决的专利申请 序 列 号 为 09/853,065, 其实施 例 2 和 3
PBS NH_4	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^- + \text{NH}_4$	可以使用下述的方法 制备, 题目为 “Preparation of ammonium perfluorobutane- sulfonate.”
DOWANOL™ PnP	1-丙氧基-2-丙醇 $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	Sigma-Aldrich
乳化剂 029	聚合的氟化表面活性剂	按 WO 01/30873A1 中 的实施例 5 制备(在此 引入此专利作为参考)
乳化剂 218	聚合的氟化表面活性剂	按 WO 01/30873A1 中 的实施例 16 制备(在 此引入此专利作为参 考)
乳化剂 4171	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7.5}\text{CH}_3$	按 WO 01/30873A1 中 的实施例 1 制备(在此 引入此专利作为参考)
FOMBLIN ZDEAL™	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 其中 $n_{av}, m_{av} \sim 10-12$	Ausimont, Thorofare, NJ
盐酸	HCl ; 37% wt, 在水中	Sigma-Aldrich
HFE 7100	全氟丁基甲基醚 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 3M™ NOVEC™ HFE-7100	Minnesota Mining and Manufacturing Co. (“3M”), St. Paul, MN

HFPO 硅烷	$\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(=\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ $m_{\text{avg}} \sim 7-8$	可使用美国专利第 3,646,085 号所述方法中的实施例 4 来制备(在此引入此专利作为参考)
IPA	异丙醇; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OH})$	Sigma-Aldrich
KRYTOX™ 157 FSL	$\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{H}$ (其中 $n_{\text{avg}} \sim 13$)	E.I. Dupont de Nemours Co, Wilmington, DE
甲醇	CH_3OH	Sigma-Aldrich
C10 调聚物 硅烷	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	ABCR GmbH&Co., Karlsruhe, Germany
F-MPEG 酰氨基硅烷	$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_7\text{CF}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$	前体酯按美国专利第 5,488,142 号所述的来制备(在此引入此专利作为参考), 并随后与 1 当量的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷
PFPE 乙硅烷	$\text{XCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_m\text{CF}_2\text{X}$ 其中 $\text{X}=\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $m_{\text{avg}}, n_{\text{avg}} \sim 10-12$	按美国专利第 3,810,874 号所述的来制备(在此引入此专利作为参考)
PFPE 磷酸酯	聚(六氟丙烯氧化物-共-二氟亚甲基氧化物)-醇乙氧基化-磷酸酯; $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z$ OPO_3H_2 ; 平均 M_n 计算值约 450	Sigma-Aldrich
PFPE 磷酸盐 NH_4	$[\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z$ $\text{OPO}_3^{2-}]\cdot[\text{NH}_4^+]_2$	在比较例 C3-C9 制备

测试方法

磨损/刮擦试验

使用 PAUL GARDNER™ Model 16VPI 线性研磨器测试涂层的耐久性, 其可从 Paul N. Gardner Co., Pompano Beach, FL 购得。其上具有固化的水稀释物层的每一个载物片用 3M™ HIGH

PERFORMANCE™ 抹布刮擦 (其可从 Minnesota Mining and Manufacturing, St. Paul, MN 购得)100、250 和 500 次, 其被浸在商标为 SOFT SCRUB™ 的温和研磨多功能硬表面清洗机(The Clorox Co., Oakland, CA)中的 PAUL GARDNERTM WA-2225 研磨舟所包覆。

钢笔试验

使用从黑色永久记号笔得到的墨水验证防污染物性, 该笔可以商标名 SHARPIE™ 从 Sanford Co., Bellwood, IL 购得。“合格”表明墨水形成较小的分散液滴, 并且能够用以商标名 KIMWIPE™ 从 Kimberly Clark, Roswell, GA 购得的干燥棉纸擦去, 而没有留下残余的痕迹, 并且基底的光学性质不会变化。“合格边缘”表明标记的区域表现出单独的墨水珠或者没有墨水珠, 因此能够除掉墨水, 但是当用干燥的 KIMWIPE™ 擦掉磨损的区域时通常需要额外的力。“不合格”表明墨水润湿基底, 并且不能通过用干燥的 KIMWIPE™ 擦掉磨损的区域而将其除去。这样不合格的样品完全接收永久的墨水。墨水试验的一次“循环”包括涂墨水和擦除(墨水/干擦除循环)。

接触角的测量

使用 KRUSS™ G120/G140 MKI 量角计(Kruss USA, Charlotte, NC)测量水和十六烷的静态接触角。除非另有所指, 在磨损之前(开始)和之后(磨损)测量接触角。值是四次测量的平均值, 并以度表示。接触角的最小可测量值是 20。值<20 意味着液体在表面上扩散。使用 VCA-2500XE 视频接触角分析器(AST Products, Billerica, MA)测量前进和后退接触角。较大值的接触角表明更好的排斥性。

涂布方法

使用流动涂布、浸渍涂布、喷射涂布或旋转涂布法来涂敷涂层。

流动涂布法:

用塑料吸液管吸取几毫升的每种待试验水稀释物，使其在预清洗的显微镜玻璃载物片上流动。然后在 120°C 的炉子中加热固化玻璃载物片 30 分钟。

浸渍涂布法：

使用局部结构浸渍涂布机，用各种待测试水混合物浸渍涂布显微镜载物片。每个载物片浸渍在溶液中，并在其内保持 5 秒。然后以约 10 cm/min 的速率从溶液中取出载物片。测试前，经涂布的载物片在 120°C 下固化 30 分钟或在室温下固化 16 小时。

喷射涂布法：

首先，用丙酮清洗基底并去掉油污。清洗后，将在每个实施例中所述的水稀释物以约 20ml/分钟的速率通过喷射涂布法涂敷到基底上。在涂布前基底保持在室温。可选择地，基底在涂布前经过预热处理。涂布的样品在室温干燥，或在 120°C 的通气炉中干燥 30 分钟。随后，用干燥的纸布擦掉多余的产品。

旋转涂布法：

使用可从 Brewer Science, Rolla, MO 购得的 CEE™ Model 100 旋转器(300 rpm/5sec, 然后 2000 rpm/15sec)进行旋转涂布。

制备全氟丁烷磺酸铵(PBS-NH₄):

将 206g(3.16 摩尔)的氢氧化铵水溶液(按 NH₃ 重量计为 23%)缓慢加到置于 3L 3 口圆底烧瓶内的 767g(2.56 摩尔)的全氟丁烷磺酸中。缓慢加入 NH₄OH 从而保持溶液温度低于 60°C。在加入 NH₄OH 的过程中，剧烈搅拌混合物，并监测 pH。当混合物的 pH 为 10 时，并不再加入 NH₄OH，此时反应被确定为进行完全。通过蒸发从产物 PBS-NH₄ 中部分地除去水，得到白色块状固体。产物在 120°C 的炉子中进一步干燥过夜，得到白色粉状固体 812g(产率>99%)。

可以使用 Conte, L.; Napoli, M.; Scipioni, A. J. Fluorine Chem. 1991, 53, 277-283 中所述的方法制备全氟丁烷磺酸。

制备 1. 在甲醇中的 10wt% 的 KRYTOX™ 157FSL 的铵盐:

向含有甲醇(9.0g)的 30mL 的玻璃螺丝帽小瓶中加入 KRYTOX™ 157FSL(1.0g)和一滴浓缩的氢氧化铵水溶液。混合物用手摇动几秒钟, 得到透明泡沫溶液。

比较浓缩物 C1:

向 30mL 的玻璃螺丝帽小瓶中加入甲醇(4.5g)和 PFPE 乙硅烷(2.0g)。用手摇动瓶子, 并使瓶子放置几分钟, 得到两种不同的透明液相。

浓缩物 1 16.7% PFPE 乙硅烷:

向 30mL 的玻璃螺丝帽小瓶中加入 10wt% KRYTOX™ 157FSL 的铵盐甲醇溶液(5.0g; 从制备 1 得到)和 PFPE 乙硅烷(1.0g)。用手摇动瓶子, 得到含有 16.7wt% PFPE 乙硅烷的透明单相液体。

浓缩物 2 28.6 % PFPE 乙硅烷:

向 30mL 的玻璃螺丝帽小瓶中加入 10wt% KRYTOX™ 157FSL 的铵盐溶液(5.0g; 从制备 1 得到)和 PFPE 乙硅烷(2.0g)。用手摇动瓶子, 得到含有 28.6 wt% PFPE 乙硅烷的透明单相液体。

水稀释物: 实施例 1 和实施例 2

通过混合适当的浓缩物(0.5g)和去离子水(10.0g)并摇动制得浓缩物 1(实施例 1)和浓缩物 2(实施例 2)的水稀释物。这两种稀释物都产生透明溶液, 经搅拌后显示出轻度的泡沫。室温下过夜, 溶液仍然是透明的, 没有发生相分离或形成沉淀。

制得后，将几滴水稀释物吸取到普通玻璃显微镜载物片上，液体随吸液管尖端扩散，载物片在室温下过夜。然后，可以看到载物片最初被溶液占据的区域被薄膜所涂布。冷自来水的冲洗没有除去涂层，需要用 KIMWIPE™ 棉布进行较强的磨擦来除去块状物质才能暴露出玻璃。应用钢笔试验，从黑色 SHARPIE™ 永久钢笔标记得到的墨水被涂敷到这些区域，其表现出优良的墨水珠和可干擦抹除去墨水。此外，可对样品连续重复多次这种试验，均表现出良好的墨水珠和去除性。相比而言，涂敷到未处理的载物片上的墨水没有形成珠状，并且不能通过干擦抹去除；将其完全去除需要溶剂洗涤，如异丙醇(IPA)或丙酮。

从浓缩物 1(0.1g)和去离子水(10.0g)可制得水稀释物。透明溶液被旋转涂布到玻璃显微镜载物片，然后放置在 120°C 的通气炉中 35 分钟。这种涂布法生成具有极均匀外观的涂层。冷却后，用上述的钢笔试验测试涂布的载物片，发现形成优良的墨水珠并且容易干擦抹除去墨水。然后，测量样品的水接触角，结果如下：静态，95(93-100)；前进，101(93-108)；后退，73(66-86)度。报导的值是对至少三个液滴两侧的测量平均值。

浓缩物 3 (3: 1: 4 PFPE 乙硅烷: DBI NH₄: IPA)

向 8mL 的螺丝帽小瓶中加入 DBI NH₄(1.0g)和 IPA(4.0g)。摇动溶液，直到盐大部分溶解，得到无色轻度浑浊溶液。向混合物中加入 PFPE 乙硅烷(3.0g)。用手摇动，得到接近透明的黄色溶液。

浓缩物 4 (3: 2: 3 PFPE 乙硅烷: 乳化剂 218: IPA)

向 8mL 的螺丝帽小瓶中加入 PFPE 乙硅烷(3.0g)、乳化剂 218 (2.0g)和 IPA(3.0g)。用手摇动溶液，得到均匀透明的黄色溶液。

浓缩物 5 (3: 3: 2 PFPE 乙硅烷: 乳化剂 029: IPA)

向 8mL 的螺丝帽小瓶中加入 PFPE 乙硅烷(3.0g)、乳化剂 029 (3.0g) 和 IPA(2.0g)。用手摇动溶液，得到均匀透明的淡红溶液。

浓缩物 6 (3: 1: 4 F-MPEG 酰氨基硅烷: DBI NH₄: IPA)

向 8mL 的螺丝帽小瓶中加入 DBI NH₄(1.0g)和 IPA(4.0g)。用手摇动溶液，直到盐大部分溶解，得到无色轻度浑浊溶液。向混合物中加入 F-MPEG 酰氨基硅烷(3.0g)并混合，得到接近透明的黄色溶液。

浓缩物 7 (3: 1: 4 HFPO 硅烷: DBI NH₄: IPA)

向 8mL 的螺丝帽小瓶中加入 DBI NH₄(1.0g)和 IPA(4.0g)。摇动溶液，直到 DBI NH₄ 大部分溶解，得到无色轻度浑浊溶液。向混合物中加入 HFPO 硅烷(3.0g)并用手摇动，得到轻度浑浊的无色溶液。

浓缩物 8 (3: 1: 4 PFPE 乙硅烷: KRYTOX™ 157FSL 的铵盐: IPA)

通过将氨气鼓泡通入到液体中，直到放热停止，然后在抽吸的真空下除去过量的氨，可将 KRYTOX™ 157FSL 羧酸转化成相应的铵盐。从而得到透明无色极为粘稠的液体。向 8mL 的螺丝帽小瓶中加入 PFPE 乙硅烷(3.0g)、上述的羧酸铵盐(1.0g)和 IPA(4.0g)。用手摇动瓶子，得到透明无色浓缩物。

浓缩物 9 (3: 1: 4 C10 调聚物硅烷: DBI NH₄: IPA)

向 8mL 的螺丝帽小瓶中加入 DBI NH₄(1.0g)和 IPA(4.0g)。摇动溶液，直到 DBI NH₄ 大部分溶解，得到无色轻度浑浊溶液。向混合物中加入 C10 调聚物硅烷(3.0g)。摇动生成的混合物，得到轻度浑浊的无色溶液。

浓缩物 10 (3: 1: 4 PFPE 乙硅烷: 乳化剂 4171: IPA)

通过在 8mL 的螺丝帽小瓶中混合 PFPE 乙硅烷(3.0g)、乳化剂 4171 (1.0g)和 IPA(4.0g)来制备可稀释的非水浓缩物，得到透明的无色溶液。

浓缩物 11 (3: 1 PFPE 乙硅烷: 乳化剂 4171)

通过在 8mL 的螺丝帽小瓶中混合 PFPE 乙硅烷(3.0g)和乳化剂 4171 (1.0g)来制备可稀释的非水浓缩物, 得到均匀透明的无色溶液。

实施例 3-16

使用浓缩物 3-11 和上述的方法制备几种水稀释物。用一制备这些分散体的一般过程是将少量的浓缩物加入到玻璃瓶中, 然后用水、1% NH_4OH 水溶液或 5% HCl 水溶液稀释。记录水稀释物的外观。预先清洗的玻璃载物片被流动涂布, 然后用上述的钢笔试验来评估。结果记录在表 2 中。

表 2

实施例	浓缩物	稀释物	外观	钢笔试验
3	3	0.1g 在 10g H_2O 中	透明, 无色	合格
4	3	0.03g 在 10g H_2O 中	透明, 无色	合格
5	3	0.01g 在 10.0g H_2O 中	透明, 无色	合格
6	3	0.1g 在 10g 1% NH_4OH 中	透明, 无色	合格
7	3	0.1g 在 10g 5% HCl 中	沉淀	合格
8	4	0.1g 在 10g H_2O 中	轻度浑浊, 无色	合格
9	4	0.1g 在 10g 1% NH_4OH 中	透明, 无色	合格
10	5	0.1g 在 10.0g H_2O 中	轻度浑浊, 无色	合格
11	6	0.03g 在 10.0g H_2O 中	透明, 无色	合格
12	7	0.03g 在 10.0g H_2O 中	透明, 无色	合格
13	8	0.03g 在 10.0g H_2O 中	透明, 无色	合格
14	9	0.03g 在 10.0g H_2O 中	透明, 无色	合格
15	10	0.03g 在 10.0g H_2O 中	透明, 无色	合格
16	11	0.05g 在 25.0g H_2O 中	透明, 无色	合格

比较例 C1 和 C2 及实施例 17-26

用表 3 所示的稀释物浸渍涂布预先清洗的玻璃载物片，在所示的条件下固化涂层。确定每一组的静态水和十六烷接触角。比较例 C1 和 C2 用溶剂稀释，实施例 17-26 用水稀释。结果列于表 3 中。

表 3

实 施 例	浓 缩 物	稀释物	% FC 硅烷	添加剂	固化	接触角(°) 初始水/十 六烷	接触角(°) 100 次刮擦 水/十六烷	接触角(°) 250 次刮擦 水/十六烷	接触角(°) 500 次刮擦 水/十六烷
C1	C1	PFPE 乙硅烷在 HFE 7100 中	0.1	1.5% AcOH	*	109/66	108/66	108/66	107/66
C2	C1	PFPE 乙硅烷 在 95/5 EtOH/H ₂ O 中	0.1	1.5% AcOH	*	109/68	110/68	111/67	109/65
17	3	0.3g 在 100g H ₂ O 中	0.11	N/A*	*	105/63	106/64	106/65	104/62
18	3	0.3g 在 100g H ₂ O 中	0.11	N/A	**	106/67	107/64	106/64	105/64
19	4	0.3g 在 100g H ₂ O 中	0.11	N/A	*	97/61	99/57	96/56	87/51
20	4	0.3g 在 100g 1% NH ₄ OH 水 溶液中	0.11	N/A	*	96/60	103/61	101/58	96/55
21	4	0.3g 在 100g H ₂ O 中	0.11	N/A	**	81/62	65/36	N/A	N/A
22	4	0.3g 在 100g 1% NH ₄ OH 水 溶液中	0.11	N/A	**	93/64	75/43	N/A	N/A
23	6	0.3g 在 100g H ₂ O 中	0.11	N/A	*	111/74	N/A	N/A	N/A
24	7	0.3g 在 100g H ₂ O 中	0.11	N/A	*	97/69	N/A	N/A	N/A
25	8	0.3g 在 100g H ₂ O 中	0.11	N/A	*	105/64	105/60	104/60	103/58
26	10	0.3g 在 100g H ₂ O 中	0.11	N/A	*	104/64	108/66	109/68	108/67

*30 分钟@120°C

**16 小时@室温

#N/A=不能适用

比较例 C3-C9

制备 PFPE 磷酸 NH_4

1 份 PFPE 磷酸酯和 4 份 IPA 所成的混合物加到螺丝帽小瓶中，并摇动以溶解 PFPE 磷酸酯。然后将过量的氨鼓泡通入到溶液中，导致轻度浑浊并且粘性增加。

以列出的比例通过向螺口瓶中加入 PFPE 磷酸酯或 PFPE 磷酸 NH_4 和 IPA，并摇动以溶解，最后加入 PFPE 乙硅烷制得表 4 中列出的比较例。对于利用 PFPE 磷酸 NH_4 和甲醇作为助溶剂的那些样品而言，在用氨处理后，在抽吸的真空下除去 IPA，然后再加入甲醇和 PFPE 乙硅烷。制备后，所有浓缩物的初始外观记录在表 4 中左起第 6 列。在晚些时间时再次观察样品，其外观记录在从左起第 7 列。最后，在浓缩物处于透明态时，通过加入 10g 的去离子自来水到螺丝帽小瓶中的 0.1g 浓缩物中而将几种浓缩物稀释进水中，并用手摇动混合物。水稀释物的外观记录在最后一列(从左起第 8 列)。

表 4

实施 例	PFPE 乙硅烷 的份数	PFPE 磷酸酯 的份数	PFPE 磷酸 NH_4 的份数	助溶剂 的份数 (种类)	初始外观	所示时间 后的外观	稀释物*
C3	3	0.5	--	4 (IPA)	透明	浑浊(5min)	沉淀的固体
C4	3	1.0	--	4 (IPA)	透明	浑浊(5min)	沉淀的固体
C5	3	0.5	--	4 (甲醇)	透明	浑浊(24hr)	沉淀的固体
C6	3	1.0	--	4 (甲醇)	透明	浑浊(24hr)	沉淀的固体
C7	3	--	1.0	4 (IPA)	浑浊	N/A**	N/A
C8	3	--	1.0	4 (甲醇)	浑浊	N/A	N/A
C9	3	--	0.5	4 (甲醇)	浑浊 w/凝胶颗粒	N/A	N/A

*用 10g 的去离子水稀释 0.1g 透明液体(如果得到)的结果

**不能适用

实施例 27-29

在涂釉瓷砖上涂敷浓缩物 4

通过混合浓缩物 4(0.3g)和去离子水(100g)来制备水稀释物, 得到透明无色溶液。4 “X4” 白色预先清洗的涂釉瓷砖(Bright snowwhite, 可从 US Ceramic Tile Co., East Sparta, Ohio 购得)被喷射涂布。涂层在通气炉中于 120°C 下固化 30 分钟。通过测量初始的静态接触角和各种磨损循环后的静态接触角来确定涂层的性能。结果列在下面的表 5 中(实施例 27)。

浓缩物 12 (PBS-NH₄ 作为添加剂)

通过在 8mL 的螺丝帽小瓶中混合 PFPE 乙硅烷(3.0g)、乳化剂 218 (2.0g)、IPA(3.0g)和 PBS-NH₄(0.5g)来制备可稀释的浓缩物, 得到透明无色溶液。通过混合浓缩物(0.3g)和去离子水(100g)来制备水稀释物, 得到透明无色溶液。将溶液喷射涂布在预先清洗的涂釉瓷砖(Bright snowwhite, 可从 US Ceramic Tile Co.购得)上。涂层在通气炉中于 120°C 下固化 30 分钟。初始和耐久性能的试验结果列在下面的表 5 中(实施例 28)。

浓缩物 13 (DBI NH₄ 作为添加剂)

通过在 8mL 的螺丝帽小瓶中混合 PFPE 乙硅烷(3.0g)、乳化剂 218 (2.0g)、IPA(3.0g)和 DBI NH₄(0.5g)来制备可稀释的浓缩物, 得到轻度浑浊的无色溶液。通过混合 0.3g 的浓缩物和 100g 的去离子水来制备水稀释物, 得到透明无色溶液。将溶液喷射涂布在如上所述的预先清洗的涂釉瓷砖(Bright snowwhite, 可从 US Ceramic Tile Co.购得)上。涂层在通气炉中于 120°C 下固化 30 分钟。初始和耐久性能的试验结果列在下面的表 5 中(实施例 29)。

表 5

实施例	浓缩物	添加剂	基底	接触角(°)				
				静态		耐久性(静态水/十六烷)		
				水	十六烷	100 次刮擦	250 次刮擦	500 次刮擦
27	4	无	瓷砖	101	63	57/36	太低	太低
28	12	PBS-NH ₄	瓷砖	108	68	102/56	101/59	103/55
29	13	DBI-NH ₄	瓷砖	110	67	102/63	107/63	103/57

实施例 30-35---水稀释物的稳定性

通过在 8 盎司(ounce)玻璃瓶中分别混合各自的浓缩物(0.3g)和去离子水(100g)从浓缩物 3-6、8 和 10 来制备几种水稀释物,在每种情况下都得到透明无色溶液。每种水稀释物在几分钟内制得,用每种溶液浸渍涂布预先清洗的玻璃显微镜载物片。涂层在通气炉中于 120°C 下固化 30 分钟。测定每个载物片的静态接触角。水稀释物可以老化各种时间,其后玻璃显微镜载物片被浸渍涂布在老化的溶液中。通过测量静态接触角确定从老化的水稀释物得到的涂层的性能。结果列在下面的表 6 中(实施例 30-35)。

表 6

实施例	浓缩物	稀释物	静态接触角(°) (水/十六烷)								
			初始	1 hr	2 hrs	4 hrs	6 hrs	16 hrs	24 hrs	40 hrs	72 hrs
30	3	0.3g/100g H ₂ O	109/66	101/60	97/62	92/52	69/38				
31	4	0.3g/100g H ₂ O	101/63	104/59	102/61	103/63	98/58	96/59	91/58	89/53	76/43
32	5	0.3g/100g H ₂ O	103/65					100/63			
33	6	0.3g/100g H ₂ O	111/74	110/74	92/59						
34	8	0.3g/100g H ₂ O	102/63	107/63	108/65	106/62	105/62				
35	10	0.3g/100g H ₂ O	106/64	107/67	108/65	105/67	104/60	73/40	68/45	48/28	

实施例 36: 对浸渍涂布的玻璃载物片的水动态接触角的测量

通过在螺丝帽小瓶中混合 3 份 PFPE 乙硅烷、1 份 DBI NH₄ 和 4 份 DOWANOL™ PnP 制备浓缩物。最初的浑浊液体在室温下过夜,得到基本上透明的液体,在瓶子底部有少量的白色沉淀固体。用去离子自来水将透明液体(0.4g)稀释成 100g,并摇动得到在摇动时起泡的透

明溶液。在 UV/臭氧室中照射 5 分钟来清洗标准玻璃显微镜载物片，然后将其在水稀释物中浸渍涂布。涂布的载物片在通气炉中于 120°C 下加热 30 分钟。冷却后，测量载物片的水静态、进入和退出接触角。在每一次测量中使用两滴并测量其两侧，结果被平均。接触角列在表 7 中。

实施例 37-38 和比较例 C10: PFPE 乙硅烷膜在 AR 玻璃上的水输送

通过用去离子自来水和 DOWANOL™ PnP 3: 1(w/w)的混合物将浓缩物 8 的 0.1g 和 0.5g 样品稀释成 100g 来制备涂层溶液。这样得到在摇动时起泡的透明稀释物(分别为 0.038 和 0.19wt%的 PFPE 乙硅烷)。通过在 HFE 7100 中将 PFPE 乙硅烷稀释至 0.1wt%也制得对比溶液。

在 1: 1(w/w)的 IPA: 氯仿浴中(从 Sigma-Aldrich 得到)用声波清洗三块 TDAR/none 抗反射玻璃(从一张材料上切下来的)几分钟，每一块玻璃尺寸约为 5cm×10cm(从 Viratec Thin Films, Faribault, MN 得到)，然后在 UV/臭氧室中照射 5 分钟。实施例 37 使用自动浸渍涂布装置来涂布 0.1wt%的水稀释物，取出速度为 1.4 mm/sec，而实施例 38 使用旋转涂布法来涂布 0.5wt%的水稀释物。通过在上述的对比溶液(在 HFE-7100 中)中浸渍涂布来得到比较例 C10，取出速度为 3.4 mm/sec。所有的涂布样品在通气炉中于 120°C 下加热 30 分钟，再冷却。除了在接近水浸渍按上述测定这些样品的水静态、前进和后退接触角。报导的结果是至少三次测量的平均值，并列于表 7 中。

表 7

实施例	涂布方法	静态水接触角(°)	动态水接触角(°) Adv/Rec
36	浸渍	108	118/103
37	浸渍	105	114/82
38	旋转	103	112/80
C10	浸渍	105	114/86