

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 65/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480025773.X

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100519622C

[22] 申请日 2004.8.20

[21] 申请号 200480025773.X

[30] 优先权

[32] 2003.9.8 [33] US [31] 10/657,644

[86] 国际申请 PCT/US2004/026949 2004.8.20

[87] 国际公布 WO2005/026236 英 2005.3.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.8

[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 鲁道夫·J·达姆斯

史蒂文·J·马丁

理查德·M·弗林

[56] 参考文献

WO0230848A 2002.4.18

审查员 贺 勇

[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 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷组合物

[57] 摘要

本发明涉及含有衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷化合物的组合物，其用于处理具有硬质表面的基底，如陶瓷和/或玻璃，从而使它们具有防水、防油、防污性能，也涉及具有包括这种化合物的涂层的制品和涂覆这种涂层的方法。

1. 衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷或其混合物，其包括：

(i) 下式(I)的氟化聚醚化合物和(ii) 下式(II)的硅烷化合物的反应产物：



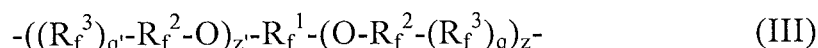
其中 R_f 是一价或二价多氟聚醚基团；Q 和 Q' 独立地是化学键，二价有机连接基或三价有机连接基；T 和 T' 每一个独立地代表 -NCO 或异氰酸酯反应性基团； k' 是 0~5 的整数； k 至少是 2；及 y 是 0 或 1，



其中 T'' 是 -NCO 或异氰酸酯反应性基团； Q'' 是有机二价连接基； R' 是烷基或芳基；Y 是可水解基团；及 x 是 0 或 1；其中 T 或 T'' 中的至少一个是 -NCO；其中异氰酸酯反应性基团是 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ ，其中 R^1 和 R^2 独立地是氢、羟基烷基或聚亚烷基多胺。

2. 如权利要求 1 所述的硅烷或混合物，其中 R^1 是 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ；和 R^2 是氢或 R^1 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的硅烷或混合物，其中式(I)中的 R_f 为下式：



其中 R_f^1 是全氟化烷基或全氟化亚烷基， R_f^2 是如下全氟化聚亚烷氧基或这种全氟化亚烷氧基的混合物，所述全氟化聚亚烷氧基选自具有 1, 2, 3 或 4 个碳原子的全氟化亚烷氧基； R_f^3 选自 $-(\text{C}_n\text{F}_{2n})-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z}))-$ 和它们的组合，其中 n 至少是 1，和其中 Z 是全氟烷基、氧取代的全氟烷基、全氟烷氧基或氧取代的全氟烷氧基； q 和 q' 独立地选自 0 或 1； z 是 4~30， z' 是 0~30。

4. 包括如下物质的混合物的组合物：

(a) 如权利要求 1 或 2 所述的衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷或其混合物；和

(b) 有机溶剂。

5. 一种处理基底的方法，包括将权利要求 4 所述的组合物涂覆到所述基底上的步骤。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其中所述基底是陶瓷或玻璃基底。

7. 一种具有表面的制品，在至少部分所述表面上具有涂层，所述涂层包括如权利要求 1 或 2 所述的衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷或其混合物。

衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷组合物

发明领域

本发明涉及处理基底的组合物和方法，尤其是具有硬质表面的基底，如陶瓷或玻璃，从而使它们具有防水、防油、防污和防泥性能。本发明也涉及用在这种方法中的组合物。

发明背景

氟化硅烷(即具有一个或多个氟化基团的硅烷化合物)用于使基底(如玻璃和陶瓷)具有防油和防水性的用途是公知的。例如 US 5,274,159 中公开可破坏的氟化烷氧基硅烷表面活性剂，其可从水溶液中涂覆。WO 02/30848 公开了包括氟化聚醚硅烷的组合物，用于使陶瓷具有防油和防水性。

EP 797111 公开了含有全氟聚醚基团的烷氧基硅烷化合物的组合物，用于在光学元件上形成防污层。此外，美国专利 6,200,884 公开了全氟聚醚改性的氨基硅烷的组合物，其可固化成具有改善的防水和防油性和防污性的薄膜。

EP 789050 公开了氟化聚醚硅烷用于制备复合薄膜涂层的用途。US 3,646,085 教导了用于使玻璃或金属表面具有防油和防水性的氟化聚醚硅烷。WO 99/37720 公开了用于在基底如玻璃或塑料上的抗反射表面上提供防污涂层的氟化聚醚硅烷。US 3,950,588 公开了用于使陶瓷表面如浴室瓷砖或炊具具有防水和/或防油性的氟化聚醚硅烷。

尽管用于处理基底以使它们具有防油和防水性的多种氟化硅烷组合物在本领域中是公知的，但仍需要提供用于处理基底、尤其是具有硬质表面的基底(如陶瓷，玻璃和石头)的进一步改良的组合物，从而使

它们具有防水和防油性，并易于清洗。也需要处理硬质表面的玻璃和塑料，尤其是在眼科领域，从而使它们具有防污、防泥和防尘性。还需要的是，这种组合物和其使用方法能够产生具有改良性能的涂层。特别地，需要改进涂层的耐久性，包括改进涂层的耐磨性。此外，在使用较少洗涤剂、水或手工劳动情况下，改进这种基底的清洗性能，这不仅是终端消费者的需要，而且也对环境有积极影响。此外，需要涂层有特别好的化学耐性，尤其是当接触 pH 大于 9 的各种清洗组合物时。组合物可以容易安全的方法方便地涂覆，并与现有制造方法相容。优选地，组合物易与制造待处理基底的方法相适应。组合物优选地也避免使用不符合生态的组分。

发明概述

在一个方面中，本发明提供一种用于处理基底的组合物，其包括如下物质的混合物：1) 衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷或其混合物，所述的衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷包括(i)下式(I)的氟化聚醚化合物和(ii)下式(II)的硅烷化合物的反应产物：



其中 R_f 是一价或二价多氟聚醚基团；Q 和 Q' 独立地是化学键，二价有机连接基或三价有机连接基；T 和 T' 每一个是 -NCO 或异氰酸酯反应性基团； k' 是 0~约 5 的整数；k 至少是 2；及 y 是 0 或 1，



其中 T'' 是 -NCO 或异氰酸酯反应性基团；Q'' 是有机二价连接基；R' 是烷基，例如， C_1 - C_4 烷基，或芳基，例如，苯基，萘基，或取代的苯基或萘基，其中苯基或萘基被一个或多个取代基所取代，如 C_1 - C_4 烷基， C_1 - C_4 烷氧基，卤素，硝基等；Y 是可水解基团；及 x 是 0 或 1；其中 T 或 T'' 中的至少一个是 -NCO；2) 有机溶剂；及，任选地，3) 表面活性剂，如烃，硅氧烷或氟化表面活性剂或其混合物。

术语异氰酸酯反应性基团定义为能够与异氰酸酯基团反应的官能团。尽管不作为限制，异氰酸酯反应性基团的一些例子是：(i) 醇，生

成聚氨酯氨基甲酸酯，(ii) 胺，生成脲，(iii) 硫醇，生成硫代氨基甲酸酯和(iv) 羧酸，生成羧酸酐或酰胺等。特别有用的异氰酸酯反应性基团例如是 $-\text{CO}_2\text{R}^3$ ，其是 R^3 是氢或羟基烷基， $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ ，其中 R^1 和 R^2 独立地是氢，羟基烷基或聚亚烷基多胺； $-\text{OH}$ ， $-\text{SH}$ ，和 NHR' ，其中 R' 按如上所定义的。

已经发现，当上述衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷，例如衍生于异氰酸酯的氟化聚醚硅烷，如上所述，从含有有机溶剂的溶液中涂覆时，可以得到具有优异耐磨性、化学耐性和极好的易清洗性能的防油和防水性涂层，尤其是当接触 pH 大于 9 的各种清洗组合物时。此外，组合物可以很好在待处理基底上扩散，从而在处理的基底整个表面上得到均匀的性能。

本发明中术语“溶液”是指组合物至少在制备组合物和将其涂覆至基底上所需的时间内是稳定的，即不沉淀。通常，这意味着组合物至少应该稳定 1 小时。本发明的组合物通常稳定约 1 天或更久。

有利的是，通过稀释上述衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷的浓溶液来制备本发明的组合物。例如，通过将衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷在有机溶剂中的至少 25wt.%的浓溶液加到额外的有机溶剂中，来稀释所述溶液，从而制备含有约 0.01~5.0wt.%的衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷的溶液。

在另一个方面中，本发明也提供处理基底的方法，包括将本发明的上述组合物涂覆到基底上。优选地，取决于选用的固化催化剂，通常在约 20~300°C 的温度下固化基底上得到的涂层。可以预处理基底，从而使在涂覆时组合物固化，或可选择地，在将组合物涂覆到基底上的同时或之后进行加热。

在另一个方面中，本发明提供新型衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅

烷，其从一种组合物的反应产物制得，该组合物包括混合物，该混合物包括：衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷或其混合物，所述的衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷包括：(i)下式(I)的氟化聚醚化合物和(ii)下式(II)的硅烷化合物的反应产物



其中 R_f 是一价或二价多氟聚醚基团；Q 和 Q' 独立地是化学键，二价有机连接基或三价有机连接基；T 和 T' 是 -NCO 或异氰酸酯反应性基团； k' 是 0~约 5 的整数；k 至少是 2；及 y 是 0 或 1，及



其中 T'' 每一个独立地选自 -NCO 和异氰酸酯反应性基团；Q'' 是有机二价连接基；R' 是烷基或芳基；Y 是可水解基团；及 x 是 0 或 1，及其中 T 或 T'' 中的至少一个是 -NCO。

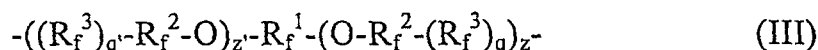
此外，本发明的含氟化合物组合物一般是环境友好的，这是因为制得的组合物基本上不含从活生物体体内缓慢消除的含氟化合物成分。此外，可以认为形成的含氟化合物降解产物可很好地从活生物体体内消除。特别地，有证据表明具有分子量至少为 750g/mol 的全氟聚醚部分的氟化聚醚化合物和从其形成的全氟聚醚降解产物可从活生物体体内更有效地消除。特别地，有证据表明与长链全氟脂肪族化合物(例如，具有 8 个全氟化碳原子)相比，具有衍生于六氟环氧丙烷缩聚物且分子量至少为 750g/mol 的氟化聚醚部分的氟化聚醚化合物可从活生物体体内更有效地消除。

在另一个方面中，本发明提供制品，例如，在其表面的至少部分具有保护性涂层的玻璃或陶瓷基底，其中该涂层包括所述的衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷。

本发明示例性实施方案详细说明

上式 I 中的一价或二价多氟聚醚基团 R_f 可以包括直链，支链和/或环状结构，其可以是饱和或不饱和的。其是全氟化基团(即 C-H 键都

被 C-F 键代替)。在一个实施方案中, 全氟聚醚基团相应于式



其中 R_f^1 是全氟化烷基或全氟化亚烷基, R_f^2 是由具有 1, 2, 3 或 4 个碳原子的全氟化亚烷氧基组成的全氟化多亚烷氧基或这种全氟化亚烷氧基的混合物; R_f^3 是全氟化亚烷基或取代的全氟化烷基; q 和 q' 独立地选自 0 或 1; z 是 4~30, z' 是 0~30。式(II)中的全氟化烷基或亚烷基 R_f^1 可以是直链, 支链或环状的并可以含有悬挂的杂原子, 如 N, O 或 S, 可以含有 1~10 个碳原子, 优选 1~6 个碳原子。 R_f^2 和 R_f^3 是全氟化重复单元和其组合。例如, R_f^3 是 $-(C_nF_{2n})-$ 或 $-(CF(Z))-$ 。 R_f^2 例如包括全氟化重复单元, 如 $-(C_nF_{2n}O)-$, $-(CF(Z)O)-$, $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$, $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$, $-(CF_2CF(Z)O)-$, 和其组合。在这些重复单元中, Z 是全氟烷基, 取代的全氟烷基, 氧取代的全氟烷基, 全氟烷氧基, 或氧取代的全氟烷氧基, 其所有的都可以是直链, 支链或环状的, 优选地具有约 1~约 9 个碳原子和 0~约 4 个氧原子。含有从这些重复单元制得的聚合部分的全氟聚醚的例子公开在美国专利 5,306,758 中。

二价多氟聚醚基团的通常近似平均结构包括 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$, 其中 m 和 p 的平均值是 0~50, 条件是 m 和 p 不同时为 0, $-CF(CF_3)O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$, $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$, 和 $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3-$, 其中 p 的平均值是 3~50。在这些结构中, 特别优选的近似平均结构是 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$, $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$, 和 $-CF(CF_3)(OCF_2(CF_3)CF)_pO(CF_2)_mO(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 。

一价多氟聚醚基团 R_f 的通常近似平均结构包括 $CF_3CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$, $CF_3CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$, $CF_3O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$, $CF_3CF_2CF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$, 或其组合, 其中 m 和 p 的平均值是 0~50, 而且 m 和 p 不独立地是 0。

在合成时, 这些化合物通常包括聚合物的混合物。近似平均结构

是聚合物混合物的近似平均结构。

连接基 Q, Q'和/或 Q"的例子包括含有芳香族或脂肪族基团的有机基团, 其可以插入有 O, N 或 S 并可以被取代, 亚烷基, 氧基, 硫基, 和/或羰基。Q 和 Q'每一个独立地是化学键或上述有机二价或三价连接基。在式 I 的化合物中, k 至少是 2, T 和 T'按如上所述, 每个 T 或 T'可以独立地选择, y 是 0 或 1。在一个特定实施方案中, 部分-T 或-T'是式 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ 的部分, 其中 R^1 例如是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; 及 R^2 例如是氢或 R^1 。

在上式 II 中, T"是如对 T 所定义的基团。在一个实施方案中, T"包括至少一个-NCO 基团。当 T"不是-NCO 时, 那么 T 包括至少一个-NCO 基团。

在上式(II)中二价连接基 Q"可以包括直链, 支链或环状结构, 其可以是饱和或不饱和的。基团 Q"可以含有一个或多个杂原子(例如硫、氧、氮等)或官能团(例如羰基、酰胺基、亚氨基甲酸酯基、磺酰胺基)。优选地, 二价连接基 Q"是烃基, 优选地是直链烃基, 可选择地含有杂原子或官能团。Q"基团的例子包括 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R})(\text{CH}_2)_3-$, 其中 R 是 H 或低级烷基, $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 和 $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$, 其中 n 为约 2~约 6。优选的连接基 Q"是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

在式(II)中, Y 代表可水解基团, 例如卤化物, C_1 - C_4 烷氧基, 酰氧基或聚氧亚烷基, 如聚氧化烯基, 公开在 US 5,274,159 中。可水解基团的具体实例包括甲氧基, 乙氧基和丙氧基。R'独立地代表 C_1 - C_4 烷基, 例如, 甲基和乙基。

本发明适于处理基底的组合物适用的式 I 化合物, 其平均分子量(重均)至少约 200, 优选地, 至少约 800。优选地, 它们不大于约 10000。

衍生于异氰酸酯的氟化硅烷中所示的 m 和 p 值可以变化。通常， m 的平均值为约 1~约 50， p 的平均值约 4~约 40。由于这些是低聚或聚合物，所以合成后这种化合物以混合物形式存在，可以使用。这些混合物也可以含有全氟聚醚链，取决于合成方法可以不带有官能团(惰性流体)或带有多于两个端基(支链结构)。通常，可以使用含有小于约 10wt.% 的未官能化聚合物(例如，没有氨基甲酸酯硅烷基团的那些)的低聚或聚合物的混合物。此外，可以使用式 I 所示的各任何化合物的混合物。

作为具体实例，用于制备含氟化合物组合物的氟化化合物的异氰酸酯成分是上述式 $(O)CN-Q''-SiY_{3-x}R^1_x$ 或 $(T'_k-Q')_y-R_fQ-T_k$ ，其中 T 包括 1~3 个异氰酸酯基团 $(O)CN$ 。

聚异氰酸酯化合物可是脂肪族或芳香族的，并可是非氟化化合物。一般地，聚异氰酸酯化合物的分子量不大于 1500g/mol。其实例包括硬脂基异氰酸酯，苯基异氰酸酯，六亚甲基二异氰酸酯，2,2,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯，异佛乐酮二异氰酸酯，1,2-亚乙基二异氰酸酯，二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯，六亚甲基二异氰酸酯的环状三聚体和异佛乐酮二异氰酸酯(异氰尿酸酯)的环状三聚体；芳香族多异氰酸酯，如 4,4'-亚甲基二亚苯基二异氰酸酯，4,6-二-(三氟甲基)-1,3-苯二异氰酸酯，2,4-甲苯二异氰酸酯，2,6-甲苯二异氰酸酯，*o*、*m* 和 *p*-亚二甲苯基二异氰酸酯，4,4'-二异氰酸酯基二苯基醚，3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷，4,4'-二异氰酸根合二苄基，3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸根合二苯基，3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸根合二苯基，1,3-二异氰酸根合苯，1,2-亚萘基二异氰酸酯，4-氯-1,2-亚萘基二异氰酸酯，1,3-亚萘基二异氰酸酯和 1,8-二硝基-2,7-亚萘基二异氰酸酯。可用于制备氟化化合物的其他异氰酸酯包括环状二异氰酸酯。含有内部异氰酸酯衍生的部分的异氰酸酯也是适用的，如可从 Bayer 以 DESMODURTM TT 得到的含有氮杂环丁二酮(azetinedione)的二异氰酸酯。此外，其他的二或三异氰

酸酯也是适合的,如可从 Bayer 以 DESMODURTM L, DESMODURTM N 和 DESMODURTM W 得到的那些,三(4-异氰酸根合苯基)甲烷(可从 Bayer 以 DESMODURTM R 得到)和 DDI 1410(可从 Henkel 得到)。二异氰酸酯首先与氟化部分(例如聚醚二醇)缩合或与适合的烷氧基硅烷(例如,氨基烷基烷氧基硅烷,如氨基丙基三甲氧基硅烷或氨基丙基三乙氧基硅烷,或巯基烷基硅烷,如巯基丙基三乙氧基硅烷)缩合。

可以使用标准技术制备衍生于全氟聚醚异氰酸酯的硅烷。通常,一种或多种式 I 的化合物与一种或多种式 II 的化合物反应。例如,可以使用公知方法,将商业上可得到的或容易合成的全氟聚醚二醇与异氰酸酯烷氧基硅烷化合,如 3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯,商业可从 Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI 得到,这在实施例中有说明。在用于处理组合物之前需要纯化这种物质,或不需要纯化。

可选择地,可以通过首先使一种或多种式 I 的含有异氰酸酯的化合物与异氰酸酯反应性物质反应,然后用含有硅烷官能团的试剂(例如氨基丙基三乙氧基硅烷或巯基丙基三乙氧基硅烷)缩合残余的异氰酸酯基团,从而合成衍生于全氟聚醚异氰酸酯的硅烷。

式(I)的化合物例如也中通过低聚六氟环氧丙烷,从而得到全氟聚醚羰基氟化物来制备。通过本领域所属技术人员公知的反应,可以将这种羰基氟化物可以转化成酸、酸盐、酯、酰胺或醇。然后从中衍生的羰基氟化物或酸、酯或醇进一步反应,按照公知过程引入所需的反应性基团。例如,EP 870 778 公开了适合的方法,用于制备具有所需的部分-Q-T_k的式(I)化合物。具有上述部分-CON(R₁)(CH₂)_nOH 的化合物可通过使氟化聚醚的甲基酯衍生物与氨基醇反应制备。例如 2-氨基乙醇可制得具有-CONHCH₂CH₂OH 部分的化合物。按相同方式,氟化聚醚的甲基酯可以与二乙撑三胺或三乙撑四胺反应,分别形成-CONHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂ 部分和-CONHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH-CH₂CH₂NH₂ 部分。

式(I)化合物的其他实例公开在 EP 870 778 或 US 3,536,710 中。

本发明的组合物含有一种或多种有机溶剂。优选的有机溶剂或有机溶剂共混物能够溶解至少 0.01%的上述衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷。此外，有机溶剂可使表面活性剂和氟化硅烷相容(在缺少有机溶剂它们不相容的情况下)，并可降低可稀释的非水性浓缩物的粘度。适合的有机溶剂或溶剂混合物是极性有机溶剂，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，和其混合物。可以单独使用氟化溶剂或与非氟化的有机溶剂一起使用，如七氟丁醇、三氟乙醇及六氟异丙醇，从而提高衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷的溶解度。

优选的有机溶剂是脂肪醇。一些优选的脂肪醇的例子是乙醇和异丙醇。

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

可选择地，本发明的组合物也可含有表面活性剂，从而使该组合物可溶于水或分散于水中。

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，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,” 第二版, John Wiley & Sons, New York, NY, 1989, 页 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

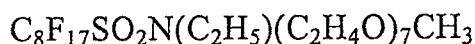
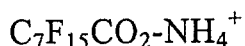
Phenomena, ”第二版, John Wiley & Sons, New York, NY, 1989, 页3-4)。当溶剂是水性的时, 疏液基团通常是非极性基团, 如烷基或氟化烷基, 而亲液基团是极性基团。

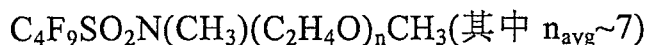
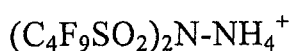
术语“氟化的”(如在术语氟化表面活性剂中)表示烷基部分的氢原子至少约 75%、优选至少约 85%、更优选至少约 95%被氟原子取代。可选择地, 其余的氢原子可被其他卤素原子取代, 如被氯原子取代。

氟化表面活性剂能稳定乳液(即, 一种液相中的液滴分散在另一种液相中)或分散体, 并有助于可稀释的非水性浓缩物中氟化硅烷和有机助溶剂(如果有一种或多种有机助溶剂)的溶解度和相容性。

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性的氟化物部分及一个或多个可增溶的亲水性部分。这类物质公开在“Fluorinated Surfactants and Repellents (氟化表面活性剂和排斥剂)”, 第二版, E. Kissa, Surfactant Science Series, Volume 97, Marcel Dekker, Inc.: New York, 2001, 1-21 页。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 300~100,000 克/摩尔, 优选为约 400~20,000 克/摩尔。疏水性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 300~10,000 克/摩尔的一价或二价全氟聚醚基团。在氟化表面活性剂中的亲水性基团可以是阴离子型的(如羧酸盐)、阳离子型的(如季铵盐)、非离子型的(如低聚(氧化烯))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:

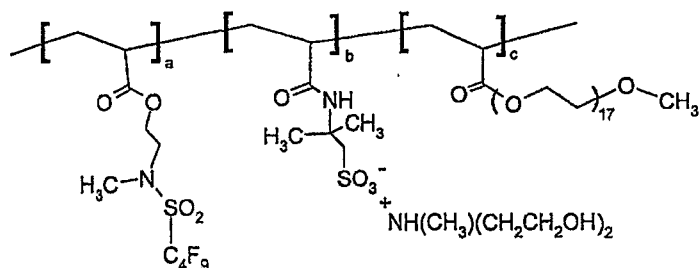




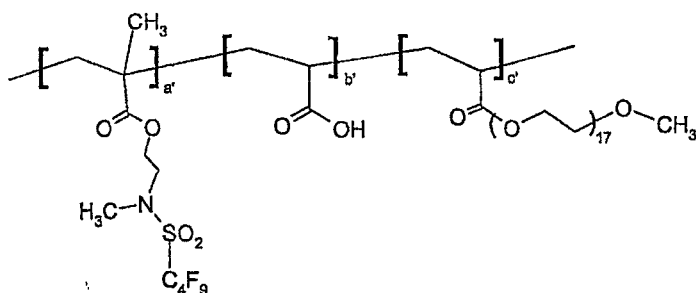
本发明的这些和其他的氟化表面活性剂例子例如公开在美国专利 3,772,195(Francen)、4,090,967(Falk)、4,099,574(Cooper 等)、4,242,516(Mueller)、4,359,096(Berger)、4,383,929(Bertocchio 等)、4,472,286(Falk)、4,536,298(Kamei 等)、4,795,764(Alm 等)、4,983,769(Bertocchio 等)及 5,085,786(Alm 等)中。这些氟化表面活性剂中的多种是可从 Minnesota Mining and Manufacturing Company (St. Paul, Minnesota)以商标 FLUORADTM购得, 或从 E.I. DuPont de Nemours and Co. (Wilmington, Delaware)以商标 ZONYLTM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 3,787,351(Olson)、美国专利 4,668,406(Chang)及 PCT 国际申请 WO 01/30873 中。

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。随机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 1,000~4,000 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 2,000~40,000 克/摩尔。

表面活性剂也可是不与衍生于异氰酸酯的硅烷反应的烃或硅氧烷表面活性剂。烃表面活性剂可以是上述氟化表面活性剂的助表面活性剂。常用烃表面活性剂包括例如非离子表面活性剂, 如 Triton™ X-305, Surfynol™ 465 或 Tween™ 80, 阳离子表面活性剂, 如 Arquad™ 2C-75 和阴离子表面活性剂, 如 Witcolate™ 4085。

在浓缩物中通常所含的表面活性剂或表面活性剂混合物的量为高达约 50wt%, 优选高达约 30wt%。

可以用本发明的衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷混合物以特别有效的方式处理的适合基底包括具有硬质表面的基底, 其优选带有能够与本发明的衍生于异氰酸酯的氟化硅烷反应的官能团。优选地, 基底表面的这种反应通过活性氢原子进行。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, 或用底漆处理, 如 SiO_2 层, 从而使其对氟化聚醚硅烷具有反应活性。

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防油和防水性质使其更容易清洗。由于处理的表面的较高等度的耐久性, 因而不论长期暴露于外或使用及重复清洗, 通过本发明的组合物都可以保持这些所需要的性质。

优选地, 在涂覆本发明的组合物之前清洗基底, 从而保持最佳的

特性，特别是耐久性。即，待涂覆的基底表面在涂覆之前基本上没有有机或无机杂质。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溶剂洗涤步骤，或用反应性气相处理，如 UV/臭氧。

适用的基底包括陶瓷、涂釉陶瓷、玻璃、金属(如铝、铁、不锈钢、铜等)、天然或人造石头、热塑性材料(如聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物，如苯乙烯/丙烯腈共聚物、及聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯)及木材。此外，本发明的组合物也可加到用于涂覆上述基底的油漆(如基于丙烯酸树脂类的那些)和粉末涂料(如聚氨酯、环氧或混合粉末涂料)中。

特别优选的基底包括硅质基底，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。各种制品能够有效地用本发明的含氟化合物溶液处理，从而在其上提供防水和防油涂层。例子包括陶瓷瓷砖、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)、及陶瓷或搪瓷材料。用本发明的组合物处理眼科用的玻璃是特别有利的，例如，玻璃透镜。

另一种优选的基底是抗反射基底。抗反射(AR)表面是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制成的基底，其特别适用于眼科装置和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。这种涂层有助于降低光耀眼和反射。当用于眼镜时，可以降低眼睛疲劳。当是导电性涂层时，它们也有助于降低放出静电和电磁发射。由此涂层的应用之一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。U.S. 5,851,674 中公开了抗反射基底。

喷射的金属氧化物抗反射涂层通常是耐久和均匀的。此外，可以控制它们的光学性质，从而非常需要它们。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(如皮脂油)的污染。表面污染物的存在使得金属氧化物涂层的抗反射性能大大退化。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极大大注意。

本发明在抗反射表面上提供一种保护性涂层,该涂层相对耐久,比抗反射表面本身更耐污染和更易清洁。在一个实施方案中,本发明提供用于制备包括基底的抗反射制品的方法和组合物,该基底具有抗反射表面和沉积于其上的小于约 200 埃厚的防污涂层。防污涂层包括衍生于氟化异氰酸酯的硅氧烷膜,基厚度基本上不改变抗反射制品的抗反射特性。

优选地,防污涂层的全部涂层厚度大于单层(其通常大于约 15 埃厚)。即优选地,本发明的防污涂层厚度至少约为 20 埃,更优选厚度至少约为 30 埃。优选地,其厚度小于约 200 埃,更优选其厚度小于约 100 埃。涂层材料的量通常基本上不改变抗反射制品的抗反射特性。

涂覆组合物通常是相对稀溶液,含有 0.01~5wt.%的衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷,更优选含有 0.01~3wt.%的衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷,最优选含有 0.02 和 0.2wt.%的硅烷。

为易于制造,并考虑到成本的原因,可以在使用之前通过稀释一种或多种衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷的浓缩物来制造本发明的组合物。浓缩物通常包括衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷在有机溶剂中的浓溶液。浓缩物应该能够稳定几周,优选至少 1 个月,更优选至少 3 个月。已经发现,高浓度的衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷易于溶解在有机溶剂中。特别地,发现在有机溶剂中更容易溶解至少 25wt.%的本发明的氟化物化合物,并可得到通常长期透明和稳定的浓溶液。这很令人惊讶,因为在低浓度下仅能得到稳定性有限的浑浊溶液,而在同样有机溶剂中高浓度时,得到了高稳定性的透明溶液。例如,在室温下,在酮和醇(如丙酮,或甲基乙基酮,甲基异丁基酮,乙醇和异丙

醇)、氟化溶剂(如氟化烃)中得到了稳定透明溶液, 衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷的浓度至少为 10wt.%, 而在非卤代有机溶剂中, 在浓度仅为 0.1%时, 溶液就开始变浑浊, 并且稳定性受限。另一方面, 在含氢氟醚中(一种氟化溶剂), 含有 0.1%或更多衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷的溶液是透明的。

在本发明优选的实施方案中, 含氟化合物组合物不含有或基本上不含有分子量小于 750g/mol 和/或具有多于 5 或 6 个碳原子的全氟脂肪族基团的全氟聚醚部分。术语"全氟脂肪族基团"指由碳和氟组成的基团, 然而不包括全氟聚醚部分的全氟末端基团。术语"基本上不含有"指在组合物中, 特定的全氟聚醚部分其存在量按组合物中全氟脂肪族基团的总重计不大于 10wt.%, 优选不大于 5wt.%, 最优选不大于 1wt.%, 具有多于 5 或 6 个碳原子的特定的全氟脂肪族基团其存在量按组合物中全氟脂肪族基团的总重计不大于 10wt.%, 优选不大于 5wt.%, 最优选不大于 1wt.%. 不含有或基本上不含有这些部分或基团的组合物由于其有利的环境性能, 因而是优选的。

因此, 在优选的实施方案中, 用于涂覆基底的组合物通过稀释浓缩物来制备, 该浓缩物包括在有机溶剂中的至少 10wt.%的氟化聚醚化合物的溶液, 通过向浓缩物中加入有机溶剂或溶剂混合物进行稀释。新制的稀释溶液通常可以稳定约 1 天。各种涂覆方法可用于涂覆本发明的组合物, 如刷涂、喷涂、浸涂、辊涂、扩散涂覆等。此外, 可以使用超临界流体涂覆这些材料, 如加压的二氧化碳流体, 这公开于 2001 年 4 月 19 日提交的美国专利申请 09/838,415 中。

用于涂覆本发明的衍生于氟化聚醚异氰酸酯的硅烷的优选涂覆方法包括喷涂。待涂覆的基底通常在室温(通常约 20°C~25°C)下与处理组合物接触。可选择地, 混合物被涂覆到在例如 60°C~150°C 的温度下预热的基底上。对于工业生产这是特别有益的, 例如在生产线末端的烘烤炉后可立即处理陶瓷瓷砖。涂覆后, 处理的基底在环境温度或高温

下(例如 40°~300°C 下)干燥固化足够长时间以干燥。这种方法也可需要抛光步骤以除去过量的材料。

术语表

标志符	名称, 结构和/或通式	可得到
氨基乙醇	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich Milwaukee, WI
APD	2-氨基-1,3-丙二醇; $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich
APTES	氨基丙基三乙氧基硅烷 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	Sigma-Aldrich
氯丙基硅烷	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Sigma-AldrichS
DESMODUR™ N 100	多官能团异氰酸酯树脂, 每个分子中平均~3.5 个 NCO-基团	Bayer, Pittsburgh, PA
DBTDL	二月桂酸二丁基锡; $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2]_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2$	Sigma-Aldrich
DETA	二乙撑三胺; $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Sigma-Aldrich
FS-1	氟化表面活性剂	按 WO 01/30873 A1 中的 实施例 4 制备
FOMBLIN Z-DEAL™	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$; 其中 $n_{\text{avg}}, m_{\text{avg}} \sim 10-12$	Ausimont, Thorofare, NJ
HPFO-低聚酯	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$; 其中 $n = 3-20$; $\text{MW}_{\text{avg}} \sim 1232$	3M, St Paul, MN
MPTMS	3-巯基丙基三甲氧基硅烷; $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Sigma-Aldrich
NCO-硅烷	3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯; $\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Sigma-Aldrich
十八烷醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OH}$	Sigma-Aldrich
硼氢化钠	NaBH_4	Sigma-Aldrich
TEGME	三(乙二醇)单甲基醚; $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$	Sigma-Aldrich
THE	2-乙基己酸锡(II); $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2]_2\text{Sn}$	Sigma-Aldrich
TETA	三乙撑四胺; $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Sigma-Aldrich
TFSD	四氟琥珀酰二氟; $\text{FOCCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$	3M

样品制备和测试方法

涂覆法

在第一步骤中，用丙酮清洗基底(白色卫生瓷砖，可从 Sphinx, Netherlands 得到)并去掉油污。清洗后，将在每个实施例中得到的溶剂混合物中的氟化聚醚硅烷以约 20 ml/分钟的速率通过喷射涂覆法涂覆到基底上。基底在涂覆前保持在室温。可选择地，基底在涂覆前被预热。涂覆的样品在室温干燥，或在 120°C 的强制空气炉中干燥 30 分钟。随后，用干布擦掉多余的产品。

磨损/刮擦试验

使用 Erichsen 清洗机(可从 DCI, Belgium 得到), 3M™ HIGH PERFORMANCE™ 布(可从 3M, Co., St. Paul, Minnesota 得到)和 CIF™ 奶酪清洗机(可从 Lever Faberge, France 得到)通过 40 次循环完成磨损测试。

碱处理

使用下述方法将上面涂覆的白色卫生用品(瓷砖，从 Sphinx, Netherlands 得到)调节到碱性 pH 条件。使用环氧胶将不锈钢环(7.6 cm 直径)粘到卫生瓷砖的光泽表面上，将 15 mL NaOH (5%水溶液)加到环中。24 小时后除去碱性溶液，用去离子水多次漂洗瓷砖，测量与碱性溶液接触的瓷砖表面的接触角。

接触角的测量

使用 Olympus TGHM 量角计(Olympus Corp, Pompano Beach FL)测量处理的基底对水(W)和正十六烷(O)的接触角。除非另有所指，在磨损之前(开始)和之后(磨损)测量接触角。在涂覆或磨损至少 24 小时后测量对水和十六烷的接触角。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。

实施例

制剂 1. HFPO/琥珀酰氟低聚酯(HFPO-SF)

基本上可根据美国专利 4,647,413 的实施例 1 和 9 来制备。

实施例 1: 制备 FOMBLIN Z-DEAL™/APD/NCO-硅烷: 1/2/4

在安装有搅拌器、加热套、温度计和冷却器的 100 mL 三颈圆底烧瓶中, 加入 FOMBLIN Z-DEAL™ (19.6 g; 0.01 mole) 和 APD (1.8 g; 0.02 mole)。反应在氮气中进行。混合物的温度升至 40°C, 并保持 4 小时。然后加入 NCO-硅烷(9.9 g; 0.04 mole)及一滴 TEH (约 0.05 g), 得到的混合物在 80°C 下加热过夜。使用标准 IR 技术检查反应中残余的异氰酸酯。得到粘稠液体, 然后在涂覆之前用乙醇(95.4 g)、水(3.0 g)和乙酸(1.5 g)稀释粘稠液体(0.1 g)。

实施例 2: 制备 FOMBLIN Z-DEAL™/TETA/NCO-硅烷: 1/2/6

在安装有搅拌器、加热套、温度计和冷却器的 100 mL 三颈圆底烧瓶中, 加入 FOMBLIN Z-DEAL™ (19.6 g; 0.01 mole) 和 TETA (2.9 g; 0.02 mole)。反应在氮气中进行。混合物的温度升至 40°C, 并保持 4 小时。然后加入 NCO-硅烷(14.8 g; 0.06 mole), 得到的混合物在 40°C 下加热过夜。使用标准 IR 技术检查反应中残余的异氰酸酯。得到粘稠液体, 然后在涂覆之前用乙醇(95.4 g), 水(3.0 g)和乙酸(1.5 g)稀释粘稠液体(0.1 g)。

实施例 3: 制备 HFPO-低聚酯/APD/NCO-硅烷: 1/1/2

在安装有搅拌器、加热套、温度计和冷却器的 100 mL 三颈圆底烧瓶中, 加入 HFPO-低聚二酯(12.3 g; 0.01 mole) 和 APD (0.9 g; 0.01 mole)。反应在氮气中进行。混合物的温度升至 40°C, 并保持 16 小时。然后加入 NCO-硅烷(5.0 g; 0.02 mole)及一滴 TEH (约 0.05 g), 得到的混合物在 80°C 下加热过夜。使用标准 IR 技术检查反应中残余的异氰酸酯。得到粘稠液体, 然后在涂覆之前用乙醇(95.4 g), 水(3.0 g)和乙酸(1.5 g)稀释粘稠液体(0.1 g)。

实施例 4：制备 HFPO-低聚酯/DETA/NCO-硅烷；1/1/2

在安装有搅拌器、加热套、温度计和冷却器的 100 mL 三颈圆底烧瓶中，加入 HFPO-低聚酯(12.3 g; 0.01 mole)和 DETA (11 mole)。反应在氮气中进行。混合物的温度升至 40°C，并保持 16 小时。然后加入 NCO-硅烷(5.0 g; 0.02 mole)，得到的混合物在 40°C 下加热过夜。使用标准 IR 技术检查反应中残余的异氰酸酯。得到粘稠液体，然后在涂覆之前用乙醇(95.4 g)，水(3.0 g)和乙酸(1.5 g)稀释粘稠液体(0.1 g)。

实施例 5：制备 HFPO-低聚酯/TETA/NCO-硅烷；1/1/3

在安装有搅拌器、加热套、温度计和冷却器的 100 mL 三颈圆底烧瓶中，加入 HFPO-低聚酯(12.3 g; 0.01 mole)和 TETA (1.5 g; 0.01 mole)。反应在氮气中进行。混合物的温度升至 40°C，并保持 4 小时。然后加入 NCO-硅烷(7.4 g; 0.03 mole)，得到的混合物在 40°C 下加热过夜。使用标准 IR 技术检查反应中残余的异氰酸酯。得到粘稠液体，然后在涂覆之前用乙醇(95.4 g)，水(3.0 g)和乙酸(1.5 g)稀释粘稠液体(0.1 g)。

实施例 6：制备 HFPO-低聚酯/TETA/NCO-硅烷；2/1/2

在安装有搅拌器、加热套、温度计和冷却器的 100 mL 三颈圆底烧瓶中，加入 HFPO-SF(24.6 g; 0.02 mole)和 TETA (1.5 g; 0.01 mole)。反应在氮气中进行。混合物的温度升至 40°C，并保持 4 小时。然后加入 NCO-硅烷(5.0 g; 0.02 mole)，得到的混合物在 40°C 下加热过夜。使用标准 IR 技术检查反应中残余的异氰酸酯。得到粘稠液体，然后在涂覆之前用乙醇(95.4 g)，水(3.0 g)和乙酸(1.5 g)稀释粘稠液体(0.1 g)。

实施例 7 制备 HFPO-SF/APD/NOC-硅烷；1/2/4

进行实施例 3 所述的过程，用制剂 1 中所述的等摩尔量的 HFPO-SF 二酯和适当量的其他材料代替 HFPO-低聚酯替，得到 1/2/4 摩尔比。

实施例 8：制备 HFPO-SF/DETA/NCO-硅烷；1/2/6

进行实施例 4 所述的过程，用制剂 1 中所述的等摩尔量的 HFPO-SF

和适当量的其他材料代替 HFPO-低聚酯替，得到 1/2/6 摩尔比。

实施例 9 制备 HFPO-低聚酯/TETA/NCO-硅烷/氯丙基硅烷；
1/1/2/1

进行实施例 5 所述的过程，用 NCO-硅烷(5.0 g; 0.02 mole)和氯丙基硅烷(2.0 g; 0.01 mole)混合物代替 NCO-硅烷。

实施例 10 制备 Fomblin Z DEAL™/氨基乙醇/DESMODUR™
N-100/APTES; 1/2/2/4

在安装有搅拌器、加热套、温度计和冷却器的 100 mL 三颈烧瓶中，加入 Fomblin Z-DEAL™ (19.6 g; 0.01 mol)和氨基乙醇(1.4 g; 0.02 mole)，在氮气中在 40°C 下加热 4 小时。向混合物中加入甲乙酮(30.0 g)，DESMODUR™ N-100 (6.6 g 0.02 mole)和一滴 TEH (约 0.05 g)。得到的混合物在氮气中在约 80°C 下加热过夜。然后反应冷却至约 30°C，加入 APTES (7.2 g; 0.04 mole)，在约 40°C 下加热 2 小时。得到粘稠液体，然后在涂覆之前用乙醇(95.4 g)，水(3.0 g)和乙酸(1.5 g)稀释粘稠液体(0.1 g)。

实施例 11：制备 FomblinZ-DEAL™/氨基乙醇/N-100/APTES/十八醇；1/2/2/3/1

进行实施例 10 所述的过程，用 APTES (5.4 g; 0.03 mole)和十八醇(2.7 g; 0.01 mole)代替 APTES。

实施例 12：制备 HFPO-低聚酯/氨基乙醇/N-100/氨基丙基硅烷；
1/1/1/2

在安装有搅拌器、冷却器和温度计的 100 mL 三颈烧瓶中，加入 HFPO-低聚酯(12.3 g; 0.01 mol)和氨基乙醇(0.7 g; 0.01 mole)。混合物在氮气中在 60°C 下反应 4 小时；然后加入 DESMODUR™ N-100 (3.3 g; 0.01 mole)，甲乙酮(30 g)和一滴 TEH (约 0.05 g)。混合物在氮气中在 80°C 下加热过夜。随后得到的混合物冷却至 40°C，加入 APTES (3.5

g; 0.02 mole), 进一步在 40°C 下反应 4 小时。检查反应中残余的异氰酸酯。得到粘稠液体, 然后在涂覆之前用乙醇(95.4 g), 水(3.0 g)和乙酸(1.5 g)稀释粘稠液体(0.1 g)。

实施例 13: 制备 HFPO-酯/氨基乙醇/N-100/MPTMS; 1/1/1/2

进行实施例 12 所述的过程, 用 MPTMS (4.0 g; 0.02 mole)代替 APTES。

实施例 14: 制备 HFPO-低聚酯/TETA/NOC-硅烷-TEGME; 1/1/3 和用 TEGME 交换烷氧基

进行实施例 5 所述的过程, 除了在检查残余的异氰酸酯后, 将 TEGME (42.4 g)加到反应混合物中, 安装 Dean-Stark 分水器, 混合物在 120°C 下加热 2 小时, 在 140°C 下加热 3 小时。得到透明略带棕色液体; 在涂覆之前将一份液体(0.1 g)用乙醇(95.4 g), 水(3.0 g)和 1.5 g 乙酸(1.5 g)稀释。

实施例 15: 使用 FS-1 制备水可稀释的浓缩物

摇动下, 将实施例 3 中得到的产物(3.0 g)与 FS-1 (1.0 g)和异丙醇(12.0 g)在 30 ml 玻璃瓶中混合。得到透明溶液, 在涂覆之前用乙醇(100.0 g), 水(3.0 g)和乙酸(1.5 g)稀释至 0.1%。

比较例 C1

WO 02/30848 的实施例 50 所述的过程制备比较例 C1。

比较例 C2

未处理的瓷砖。

实 施 例	材料	对水初始接触 角(°)(十六烷)	磨损后对水初始接 触角(°)(十六烷)	碱处理后对水初始 接触角(°)(十六烷)
1	Z-Deal/APD/NCO-硅烷 1/2/4	100 (65)	85 (53)	92 (56)
2	Z-Deal/TETA/NCO-硅烷 1/2/6	105 (63)	83 (51)	90 (58)
3	HFPO-酯/AMPD/NCO-硅烷 1/1/2	112 (72)	80 (50)	95 (62)
4	HFPO-酯/DETA/NCO-硅烷 1/1/2	111 (68)	82 (52)	97 (56)
5	HFPO-酯/TETA/NCO-硅烷 1/1/3	106 (69)	80 (48)	92 (55)
6	HFPO-酯/TETA/NCO-硅烷 2/1/2	114 (72)	84 (53)	95 (60)
7	HFPO-SF 二酯/APD/NCO-硅烷	108 (67)	86 (55)	90 (55)
8	HFPO-SF 二酯/DETA/NCO-硅烷	105 (65)	84 (53)	90 (56)
9	HFPO-低聚酯/TETA/NCO-硅烷/氯丙基 硅烷	105 (63)	78 (48)	83 (50)
10	Fomblin Z DEAL™/ 氨 基 乙 醇 /DESMODUR™ N-100/APTES	110 (65)	85 (53)	----
11	Fomblin Z-DEAL™/ 氨 基 乙 醇 /DESMODUR™ N-100/APTES/十八醇	108 (63)	90 (50)	----
12	HFPO-低聚酯/氨基乙醇/N-100/APTES	105 (69)	82 (52)	90 (54)
13	HFPO-低聚酯/氨基乙醇/N-100/MPTMS	112 (71)	83 (55)	90 (54)
14	HFPO- 低 聚 酯 /TETA/NCO- 硅 烷 /TEGME	103 (65)	85 (50)	88 (54)
15	实施例 3/FC-4430/IPA=3/1/12	107 (70)	83 (55)	85 (52)
C1	参见 WO 02/3848; 实施例 50	105 (64)	88 (57)	61 (38)
C2	未处理的	35 (<20)	25 (<20)---	22 (<20)----