



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103998546 B

(45)授权公告日 2016.12.14

(21)申请号 201280055970.0

K·J·贝奇托尔德 M·W·本奇

(22)申请日 2012.11.02

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 陈文平 陈长会

申请公布号 CN 103998546 A

(43)申请公布日 2014.08.20

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C09D 183/08(2006.01)

61/559,762 2011.11.15 US

C09D 183/12(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2014.05.14

CN 101501046 A,2009.08.05,

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 101501046 A,2009.08.05,

PCT/US2012/063182 2012.11.02

EP 1614718 A1,2006.01.11,

(87)PCT国际申请的公布数据

EP 1614718 A1,2006.01.11,

W02013/074299 EN 2013.05.23

CN 101679569 A,2010.03.24,

(73)专利权人 3M创新有限公司

CN 101061189 A,2007.10.24,

地址 美国明尼苏达州

CN 1284105 A,2001.02.14,

审查员 彭钦

(72)发明人 R·M·弗林 E·D·奥尔森

权利要求书3页 说明书20页

(54)发明名称

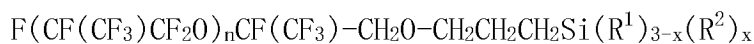
具有润滑添加剂的氟化涂料

(57)摘要

提供了具有润滑添加剂的氟化涂料、具有氟化涂料的制品、以及制备具有氟化涂料的制品的方法。更具体地讲,氟化涂料由可固化涂料组合物制得,所述组合物包含氟化硅烷和氟化聚醚油两者。通常将可固化涂料组合物邻近硅质基底施用,然后固化。所得固化制品可具有外表面,所述外表面具有良好的触觉响应、耐磨、易于清洁、或它们的组合。

1. 一种可固化涂料组合物, 包含:

1) 具有式(I)的氟化硅烷



(I)

其中

R^1 为羟基或可水解基团;

R^2 为不可水解基团;

n 为4至100范围内的整数;

x 等于0、1或2; 和

2) 每分子具有零个氢原子的氟化聚醚油,

其中所述可固化涂料组合物不含二氧化硅颗粒。

2. 根据权利要求1所述的可固化涂料组合物, 还包含可与所述氟化硅烷和所述氟化聚醚油混溶的氟化溶剂。

3. 根据权利要求2所述的可固化涂料组合物, 其中所述可固化涂料组合物包含以所述可固化涂料组合物的总重量计至少70重量%的氟化溶剂。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的可固化涂料组合物, 其中氟化聚醚油与氟化硅烷的重量比在1:100至75:100的范围内。

5. 根据权利要求1所述的可固化涂料组合物, 其中所述氟化聚醚油为全氟化聚醚油。

6. 根据权利要求5所述的可固化涂料组合物, 其中所述全氟化聚醚油具有式 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_bC_2F_5$, 其中 b 为10至60范围内的整数。

7. 根据权利要求5所述的可固化涂料组合物, 其中所述全氟化聚醚油具有式 $F[CF_2CF_2CF_2O]_dCF_2CF_3$, 其中 d 为10至60范围内的整数。

8. 根据权利要求5所述的可固化涂料组合物, 其中所述全氟化聚醚油具有式 $CF_3[OCF(CF_3)CF_2]_m(OCF_2)_kOCF_3$, 其中 $(m+k)$ 之和为8至45范围内的整数, 并且 $(m \div k)$ 之商在20至1000的范围内。

9. 根据权利要求5所述的可固化涂料组合物, 其中所述全氟化聚醚油为具有式 $CF_3[OCF_2CF_2]_p(OCF_2)_qOCF_3$ 的无规聚合物, 其中 $(p+q)$ 之和为40至180范围内的整数, 并且 $(p \div q)$ 之商在0.5至2的范围内。

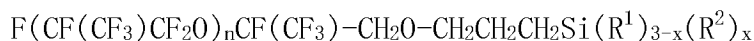
10. 根据权利要求1所述的可固化涂料组合物, 其中所述可水解基团为具有1至4个碳原子的烷氧基。

11. 一种制品, 包含:

硅质基底;

邻近所述硅质基底的可固化涂料组合物层, 所述可固化涂料组合物包含

1) 具有式(I)的氟化硅烷



(I)

其中

R^1 为羟基或可水解基团;

R^2 为不可水解基团;

n为4至100范围内的整数；

x等于0、1或2；和

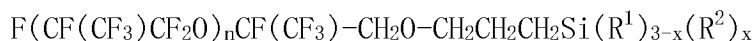
2)每分子具有零个氢原子的氟化聚醚油，
其中所述可固化涂料组合物不含二氧化硅颗粒。

12.一种制品，包含：

硅质基底；和

邻近所述硅质基底的固化涂料组合物层，所述固化涂料组合物包含可固化涂料组合物与
所述硅质基底表面的反应产物，所述可固化涂料组合物包含

1)具有式(I)的氟化硅烷



(I)

其中

R^1 为羟基或可水解基团；

R^2 为不可水解基团；

n为4至100范围内的整数；

x等于0、1或2；和

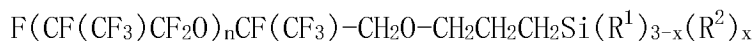
2)每分子具有零个氢原子的氟化聚醚油，
其中所述可固化涂料组合物不含二氧化硅颗粒。

13.一种制备氟化表面的方法，所述方法包括：

提供硅质基底；

将可固化涂料组合物邻近所述硅质基底设置，所述可固化涂料组合物包含

1)具有式(I)的氟化硅烷



(I)

其中

R^1 为羟基或可水解基团；

R^2 为不可水解基团；

n为4至100范围内的整数；

x等于0、1或2；和

2)每分子具有零个氢原子的氟化聚醚油，
其中所述可固化涂料组合物不含二氧化硅颗粒；以及
使所述可固化涂料组合物与所述硅质基底表面反应以形成固化涂料组合物。

14.根据权利要求13所述的方法，其中所述可固化涂料组合物还包含可与所述氟化硅烷和所述氟化聚醚油混溶的氟化溶剂。

15.根据权利要求14所述的方法，其中所述方法还包括在所述可固化涂料组合物邻近所述硅质基底设置后，除去所述氟化溶剂。

16.根据权利要求13所述的方法，其中将所述可固化涂料组合物邻近所述硅质基底设置包括通过喷涂、刀片涂布、弯月面涂布、旋涂或浸涂，将所述可固化涂料组合物施用于所述硅质基底的表面。

17.根据权利要求13所述的方法,其中将所述可固化涂料组合物邻近所述硅质基底设置包括气相沉积所述氟化硅烷,然后施用所述氟化聚醚油。

18.根据权利要求13所述的方法,其中将所述可固化涂料组合物邻近所述硅质基底设置包括气相沉积所述氟化硅烷和所述氟化聚醚油。

具有润滑添加剂的氟化涂料

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求2011年11月15日提交的美国临时专利申请No. 61/559762的优先权,所述专利申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 提供了具有润滑添加剂的氟化涂料、具有氟化涂料的制品、以及制备具有氟化涂料的制品的方法。

背景技术

[0004] 含氟化合物材料的多种组合物已应用于表面以赋予低表面能特性,例如斥油性和/或斥水性(疏油性和/或疏水性)。这些含氟化合物材料中的一些是氟化硅烷。各种氟化硅烷描述于例如美国专利7,294,731B1(Flynn等人)、美国专利申请公开2006/0014895(Shiono)、美国专利申请公开2009/0208728(Itami等人)和美国专利3,250,808(Moore等人)中。

发明内容

[0005] 提供了具有润滑添加剂的氟化涂料、具有氟化涂料的制品、以及制备具有氟化涂料的制品的方法。更具体地讲,氟化涂料由可固化涂料组合物制得,所述组合物包含氟化硅烷和氟化聚酯油。通常将可固化涂料组合物邻近硅质基底施用,然后固化。所得固化制品可具有外表面,所述外表面具有良好的触觉响应、耐磨、易于清洁、或它们的组合。

[0006] 在第一方面,提供可固化涂料组合物,所述组合物包含1)氟化硅烷和2)每分子具有零或一个氢原子的氟化聚酯油。所述氟化硅烷具有式(I)。

[0007]
$$F(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-CH_2O-CH_2CH_2CH_2-L-Si(R^1)_{3-x}(R^2)_x$$

[0008] (I)

[0009] 在式(I)中,L为单键或-S-CH₂CH₂CH₂-。基团R¹为羟基或可水解基团。基团R²为不可水解基团。变量n为4至100范围内的整数。变量x等于0、1或2。

[0010] 在第二方面,提供了制品,所述制品包含a)硅质基底和b)邻近所述硅质基底的固化涂料组合物层。所述可固化涂料组合物包含1)氟化硅烷和2)每分子具有零或一个氢原子的氟化聚酯油。所述氟化硅烷具有式(I)。

[0011]
$$F(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-CH_2O-CH_2CH_2CH_2-L-Si(R^1)_{3-x}(R^2)_x$$

[0012] (I)

[0013] 在式(I)中,L为单键或-S-CH₂CH₂CH₂-。基团R¹为羟基或可水解基团。基团R²为不可水解基团。变量n为4至100范围内的整数。变量x等于0、1或2。

[0014] 在第三方面,提供了制品,所述制品包含a)硅质基底和b)邻近所述硅质基底的固化涂料组合物层。所述固化涂料组合物包含可固化涂料组合物与硅质基底表面的反应产物。所述可固化涂料组合物包含1)氟化硅烷和2)每分子具有零或一个氢原子的氟化聚酯

油。所述氟化硅烷具有式(I)。

[0015] $F(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-CH_2O-CH_2CH_2CH_2-L-Si(R^1)_{3-x}(R^2)_x$

[0016] (I)

[0017] 在式(I)中,L为单键或-S-CH₂CH₂CH₂-。基团R¹为羟基或可水解基团。基团R²为不可水解基团。变量n为4至100范围内的整数。变量x等于0、1或2。

[0018] 在第四方面,提供了制备氟化表面的方法。所述方法包括提供硅质基底,并且将可固化涂料组合物邻近所述硅质基底设置。所述可固化涂料组合物包含1)氟化硅烷和2)每分子具有零或一个氢原子的氟化聚醚油。所述氟化硅烷具有式(I)。

[0019] $F(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-CH_2O-CH_2CH_2CH_2-L-Si(R^1)_{3-x}(R^2)_x$

[0020] (I)

[0021] 在式(I)中,L为单键或-S-CH₂CH₂CH₂-。基团R¹为羟基或可水解基团。基团R²为不可水解基团。变量n为4至100范围内的整数。变量x等于0、1或2。所述方法还包括使所述可固化涂料组合物与硅质基底表面反应形成固化涂料组合物。

具体实施方式

[0022] 提供了可固化涂料组合物,所述组合物包含氟化硅烷和氟化聚醚油。所述可固化涂料组合物可施用于硅质基底。所述氟化硅烷具有可与硅质基底表面反应形成-Si-O-Si-键的甲硅烷基。所得制品可用于提供表面,所述表面具有耐磨性,具有易于清洁特性,具有良好触觉响应(即手指可易于在所述表面上滑动),或它们的组合。

[0023] 由端点表述的任何数值范围意在包括所述范围的端点、所述范围内的所有数以及所述范围内的任何更窄的范围。

[0024] 术语“一个”,“一种”和“所述”可互换地使用,“至少一个”指一个或多个所述要素。

[0025] 术语“和/或”意指两者之一或两者。例如,表达“A和/或B”指A、B或A和B的组合。

[0026] 术语“氟化”是指含有至少一个附接到碳原子的氟原子的基团或化合物。

[0027] 术语“全氟化的”是指所有C-H键均被C-F键取代的基团或化合物。例子包括全氟聚醚基团或化合物、全氟醚基团或化合物、和全氟烷烃基团或化合物。全氟化基团或化合物是氟化基团或化合物的子集。

[0028] 术语“醚”是指两个碳原子之间具有氧基的基团或化合物。醚基通常是二价基团,如-CH₂-O-CH₂-或-CF₂-O-CF₂-。

[0029] 术语“聚醚”是指具有多个醚基的基团或化合物。

[0030] 术语“硫醚”是指两个碳原子之间具有巯基的基团或化合物。硫醚基团是二价基团-CH₂-S-CH₂-。

[0031] 可固化涂料组合物包含氟化硅烷和氟化聚醚两者。所述氟化硅烷具有式(I)。

[0032] $F(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-CH_2O-CH_2CH_2CH_2-L-Si(R^1)_{3-x}(R^2)_x$

[0033] (I)

[0034] 在式(I)中,L为单键或-S-CH₂CH₂CH₂-。基团R¹为羟基或可水解基团。基团R²为不可水解基团。变量x等于0、1或2。变量n是在4至100范围内,5至100范围内,10至100范围内,10至80范围内,10至60范围内,10至50范围内,10至40范围内,20至100范围内,40至100范围内,50至100范围内,或60至100范围内的整数。

[0035] 在一些氟化硅烷中,基团L为单键,并且具有式(I)的氟化硅烷具有式(IA)。

[0036] $F(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-CH_2O-CH_2CH_2CH_2-Si(R^1)_{3-x}(R^2)_x$

[0037] (IA)

[0038] 在其它氟化硅烷中,基团L为 $-S-CH_2CH_2CH_2-$,并且具有式(I)的氟化硅烷具有式(IB)。

[0039] $F(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-CH_2O-CH_2CH_2CH_2-S-CH_2CH_2CH_2-Si(R^1)_{3-x}(R^2)_x$

[0040] (IB)

[0041] 所述氟化硅烷具有为式 $F(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-$ 的全氟聚醚基团。全氟聚醚基团具有多个的支化的六氟丙烯氧基 $-(CF(CF_3)CF_2O)-$ 。氟化硅烷的全氟聚醚基团的数均分子量为至少750g/mole,至少800g/mole,至少900g/mole,或至少1000g/mole。在一些实施例中,更高的数均分子量可进一步增强耐久性。更高分子量的氟化硅烷可例如避免表面受湿和水解。一般来讲,为易于使用和施用,全氟聚醚基团的数均分子量通常为至多15,000g/mole,至多12,000g/mole,至多10,000g/mole,至多7,500g/mole,至多6000g/mole,至多5000g/mole,至多4000g/mole,或至多3000g/mole。在一些实施例中,所述数均分子量在1000至15,000g/mole范围内,1000至10,000g/mole范围内,1000至6000g/mole范围内,2000至10,000g/mole范围内,2000至6000g/mole范围内,3000至10,000g/mole范围内,或3000至6000g/mole范围内。

[0042] 具有式(I)的氟化硅烷具有甲硅烷基 $-Si(R^1)_{3-x}(R^2)_x$,其中每个 R^1 基团选自羟基或可水解基团,并且每个 R^2 基团选自不可水解基团。存在至少一个 R^1 基团。即可存在一个 R^1 基团和两个 R^2 基团,两个 R^1 基团和一个 R^2 基团,或三个 R^1 基团而无 R^2 基团。当存在多个 R^1 基团时,它们可为相同或不同的。同样,当存在多个 R^2 基团时,它们可相同或不同。在许多实施例中,存在三个相同的 R^1 基团。

[0043] 术语“可水解基团”是指可在大气压条件下与pH为1至10的水反应的基团。可水解基团通常在其反应时转变成羟基。羟基通常经历进一步的反应,如与硅质基底反应。典型的可水解基团包括烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、酰氧基、和卤素基团。

[0044] 适宜的烷氧基 R^1 具有式 $-OR^a$,其中 R^a 为具有1至10个碳原子,1至6个碳原子,1至4个碳原子,1至3个碳原子,或1至2个碳原子的烷基。烷氧基中的烷基部分可以是直链的、支链的、环状的、或它们的组合。在式(I)的许多实施例中,每个 R^1 基团是具有1至4个碳原子或1至3个碳原子的烷氧基。

[0045] 适宜的芳氧基 R^1 具有式 $-OAr$,其中Ar为芳基。芳基是具有至少一个碳芳环的一价基团。其它碳环可与所述芳环稠合。任何另外的环可以为不饱和的、部分饱和的或饱和的。芳氧基中的芳基部分通常具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子。在许多实施例中,芳氧基为苯氧基。

[0046] 适宜的芳烷氧基 R^1 具有式 $-OR^b-Ar$ 。基团 R^b 是具有1至10个碳原子,1至6个碳原子,或1至4个碳原子的二价亚烷基(即二价烷烃基团)。亚烷基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合。基团Ar为具有至少一个碳芳环的芳基。其它碳环可与所述芳环稠合。任何另外的环可以为不饱和的、部分饱和的或饱和的。所述芳基通常具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子。芳基通常为苯基。

[0047] 适宜的酰氧基 R^1 具有式 $-O(CO)R^c$,其中 R^c 为烷基、芳基、或芳烷基。基团(CO)代表羧

基。适宜的烷基R^c通常具有1至10个碳原子,1至6个碳原子,或1至4个碳原子。烷基可以是直链的、支链的、环状的、或它们的组合。适宜的芳基R^c是碳环的,并且具有至少一个芳环。其它碳环可与所述芳环稠合。任何另外的环可以为不饱和的、部分饱和的或饱和的。所述芳基通常具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子。芳基通常为苯基。适宜的芳烷基R^c通常具有具有1至10个碳原子,1至6个碳原子,或1至4个碳原子的亚烷基,和具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子的芳基。芳烷基中的亚烷基部分可以是直链的、支链的、环状的、或它们的组合。芳烷基中的芳基部分具有至少一个碳芳环。其它碳环可与所述芳环稠合。任何另外的环可以为不饱和的、部分饱和的或饱和的。所述芳基通常具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子。芳烷基中的芳基部分通常为苯基。

[0048] 适宜的卤素基团R¹可为溴、碘或氯基团。卤素通常为氯。

[0049] 式(I)中的每个R²基团为不可水解基团。术语“不可水解基团”是指在大气压条件下不与pH为1至10的水反应的基团。在许多实施例中,不可水解基团为烷基、芳基、或芳烷基。适宜的烷基R²包括具有1至10个碳原子,1至6个碳原子,或1至4个碳原子的那些。所述烷基可以是直链的、支链的、环状的、或它们的组合。适宜的芳基R²是碳环的,并且具有至少一个芳环。其它碳环可与所述芳环稠合。任何另外的环可以为不饱和的、部分饱和的或饱和的。所述芳基通常具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子。芳基通常为苯基。适宜的芳烷基R²通常具有具有1至10个碳原子,1至6个碳原子,或1至4个碳原子的亚烷基,和具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子的芳基。芳烷基中的亚烷基部分可以是直链的、支链的、环状的、或它们的组合。芳烷基中的芳基部分具有至少一个碳芳环。其它碳环可与所述芳环稠合。任何另外的环可以为不饱和的、部分饱和的或饱和的。所述芳基通常具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子。芳烷基中的芳基部分通常为苯基。

[0050] 制备式(IA)化合物的方法是已知的。这些氟化硅烷可通过初始制备具有式(II)的氟化甲酯来制备,其中n与式(I)所定义的相同。

[0051]
$$\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)-(\text{CO})\text{OCH}_3$$

[0052] (II)

[0053] 具有式(II)的该氟化甲酯可由若干方法制备。在第一方法中,根据美国专利3,250,808(Moore等人)中所述的方法,由二甘醇二甲醚(即双(2-甲氧基乙基)醚)溶剂中的六氟环氧丙烷的金属氟化物引发的低聚反应制备氟化甲酯,将所述文献描述以引用的方式并入本文。氟化甲酯可通过蒸馏纯化,除去低沸组分。除了Moore等人所述那些以外,还可使用其它溶剂,包括六氟丙烯、1,1,1,3,3-五氟丁烷和1,3-双(三氟甲基)苯,如S.V.Kostjuk等人在“高分子”(Macromolecules)42,612-619(2009)中所述。

[0054] 作为另外一种选择,具有式(II)的氟化甲酯还可由具有式(III)的对应氟化羧酸制得。

[0055]
$$\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)-(\text{CO})\text{OH}$$

[0056] (III)

[0057] 适宜的氟化羧酸可以商品名KRYTOX(例如KYTOX157FS(H))商购获得。氟化羧酸可与氯化剂如亚硫酸氯或草酰氯反应以形成对应的氟化羧酰氯。氟化羧酰氯可随后与甲醇反应以形成具有式(II)的氟化甲酯。

[0058] 具有式(II)的氟化甲酯随后可与硼氢化钠反应以形成具有式(IV)的氟化醇。

[0059] $F(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-CH_2OH$

[0060] (IV)

[0061] 具有式(IV)的氟化醇可与烯丙基溴反应以形成具有式(V)的氟化烯丙基醚。

[0062] $F(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-CH_2OCH_2CH=CH_2$

[0063] (V)

[0064] 具有式(V)的氟化烯丙基醚可随后与三氯硅烷反应以形成具有三氯甲硅烷基的氟化硅烷。三氯甲硅烷基可随后与醇如甲醇反应以形成三烷氧基甲硅烷基(例如式(VI)中的三甲氧基甲硅烷基)。

[0065] $F(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-CH_2OCH_2CH_2CH_2-Si(OMe)_3$

[0066] (VI)

[0067] 制备式(IB)的化合物的方法是已知的。这些氟化硅烷可按照例如美国专利7,294,731B1(Flynn等人)中所述制得。更具体地讲,具有上式(V)的氟化烯丙基醚可与巯基硅烷例如, $HSC_3H_6Si(OCH_3)_3$ 反应。

[0068] 在可固化涂料组合物中,具有式(I)的氟化硅烷与氟化聚醚油混合。可使用每分子具有零或一个氢原子的任何已知的氟化聚醚油。氟化聚醚油与氟化硅烷的重量比(氟化聚醚油:氟化硅烷)通常为至少0.5:100,至少1:100,至少2:100,至少5:100,或至少10:100。所述重量比可为至多75:100,至多70:100,至多60:100,至多50:100,至多40:100,至多30:100,或至多20:100。所述重量比通常在1:100至75:100范围内,5:100至70:100范围内,5:100至60:100范围内,5:100至50:100范围内,5:100至40:100范围内,5:100至30:100范围内,10:100至50:100范围内,或20:100至50:100范围内。

[0069] 一些适宜的氟化聚醚油是具有式(VII)的全氟聚醚油。

[0070] $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_bC_2F_5$

[0071] (VII)

[0072] 在式(VII)中,变量b为10至60范围内的整数。对于具有式(VII)的一些全氟聚醚油,b为10至50,10至40,10至30,20至60,30至60,或40至60范围内的整数。数均分子量通常在1500至10,000g/mole范围内。此类全氟聚醚油可以商品名KRYTOX(例如KRYTOX1506、1514、1525、16256和1645)Vacuum Pump Oil从杜邦公司(威尔明顿市,特拉华州,美国)(DuPont(Wilmington,DE,USA))商购获得,或以商品名LEYBOLD(例如LEYBOLD HE1600)从欧瑞康莱宝真空设备公司(普费菲孔,瑞士)(Oerlikon Leybold Vacuum(Pfäffikon, Switzerland))商购获得。

[0073] 其它适宜的氟化聚醚油是具有式(VIII)的全氟聚醚油。

[0074] $F[CF_2CF_2CF_2O]_dCF_2CF_3$

[0075] (VIII)

[0076] 在式(VIII),变量d为10至60范围内的整数。对于具有式(VIII)的一些全氟聚醚油,d为10至50,10至40,10至30,20至60,30至60,或40至60范围内的整数。数均分子量通常在1500至9000g/mole范围内。此类全氟聚醚油可以商品名DEMNUM(例如DEMNUM S-20、S-65和S-200)从大金工业(卡罗顿市,德克萨斯州,美国)(Daikin(Carrollton,TX,USA))商购获得的。

[0077] 其它适宜的氟化聚醚油还为具有式(IX)的全氟聚醚油。

[0078] $\text{CF}_3[\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_m(\text{OCF}_2)_k\text{OCF}_3$

[0079] (IX)

[0080] 这些油是无规聚合物。在式(IX)中, $(m+k)$ 之和为8至45范围内的整数, 并且 $(m \div k)$ 之商在20至1000范围内。对于具有式(IX)的一些全氟聚醚油, $(m+k)$ 之和为10至45, 10至40, 10至30, 20至45, 20至40, 或30至45范围内的整数。数均分子量通常在1500至7250g/mole范围内。此类全氟聚醚油可以商品名FOMBLIN-Y(例如FOMBLIN-Y04、Y25、YR和YR1800)从苏威特种塑料公司(布鲁塞尔, 比利时)(Solvay Plastics(Brussels, Belgium))商购获得。

[0081] 其它适宜的氟化聚醚油还为具有式(X)的全氟聚醚油。

[0082] $\text{CF}_3[\text{OCF}_2\text{CF}_2]_p(\text{OCF}_2)_q\text{OCF}_3$

[0083] (X)

[0084] 这些油是无规聚合物。在式(X)中, $(p+q)$ 之和为40至180范围内的整数, 而 $(p \div q)$ 之商在0.5至2范围内。对应具有式(X)的一些全氟聚醚油, $(p+q)$ 之和在40至160, 40至120, 40至100, 40至80, 40至60, 50至180, 50至120, 50至100, 60至180, 60至120, 60至100, 80至180, 80至120, 或80至100范围内。数均分子量通常在4,000至13,000g/mole范围内。此类全氟聚醚油可以商品名FOMBLIN-Z(例如FOMBLIN-Z03、Z15、Z25和Z60)从苏威特种塑料公司(布鲁塞尔, 比利时)(Solvay(Brussels, Belgium))商购获得。

[0085] 在一些实施例中, 氟化聚醚油具有式(XI)。

[0086] $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_v\text{CFHCF}_3$

[0087] (XI)

[0088] 该氟化聚醚油每分子具有一个氢原子。变量 v 为3至60范围内的整数。在式(XI)的一些实施例中, 变量 v 为4至60, 5至60, 10至60, 20至60, 40至60, 5至50, 5至40, 5至30, 或5至20范围内的整数。数均分子量可在750至10,000范围内, 或在750至7000范围内。该材料可如欧洲专利1,373,014(Selman等人)中所述, 通过在质子溶剂如乙二醇中使具有式(III)的氟化羧酸与金属氢氧化物如氢氧化钾加热反应而制得。

[0089] 除了具有式(I)的氟化硅烷与氟化聚醚油(例如具有式(VII)、(VIII)、(IX)、(X)或(XI)的氟化聚醚油)以外, 所述可固化涂料组合物可包含任选的交联剂。交联剂通常具有两个或更多个反应性甲硅烷基(即反应性甲硅烷基是具有至少一个羟基或可水解基团的甲硅烷基)。交联剂的这些甲硅烷基可以和未与硅质基底反应的氟化硅烷的任何反应性甲硅烷基反应。作为另外一种选择, 所述交联剂的第一基团可与硅质基底反应, 而所述交联剂的第二基团可与氟化硅烷的反应性甲硅烷基反应。在该供选择的反应中, 所述交联剂可用作氟化硅烷与硅质基底之间的连接剂。

[0090] 一些交联剂具有多个反应性甲硅烷基。一些交联剂可为具有多个甲硅烷基的聚合物。一种此类聚合物为聚(二乙氧基硅烷)。其它交联剂可具有式(XII)或式(XIII)。

[0091] $\text{Si}(\text{R}^3)_4\text{-}_y(\text{R}^4)_y$

[0092] (XII)

[0093] $\text{R}^5\text{-}[\text{Si}(\text{R}^6)_{3-z}(\text{R}^7)_z]_2$

[0094] (XIII)

[0095] 在式(XII)或(XIII)中, R^3 或 R^6 各自独立地为羟基或可水解基团, 并且 R^4 或 R^7 各自独立地为不可水解基团。式(XII)中的变量 y 是0至3范围内的整数(即0、1、2或3)。式(XIII)

中的变量 z 是0至2范围内的整数(即0、1或2)。式(XIII)中的基团 R^5 为具有1至10个碳原子、1至6个碳原子、1至4个碳原子或1至3个碳原子的亚烷基。亚烷基 R^5 可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合。

[0096] 式(XII)或(XIII)中的 R^3 或 R^6 基团各自分别为羟基或可水解基团。该基团可与氟化硅烷中的剩余反应性甲硅烷基反应。多个这样的 R^3 或 R^6 基团与多个氟化硅烷的反应可导致氟化硅烷的交联。作为另外一种选择,一个此类基团也可与硅质基底表面反应,而另一个此类基团可与氟化硅烷反应以将所述氟化硅烷共价连接至硅质基底。适宜的可水解 R^3 或 R^6 基团包括,例如,烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、酰氧基或卤素基团。

[0097] 适宜的烷氧基 R^3 或 R^6 具有式-OR^a,其中R^a为具有1至10个碳原子,1至6个碳原子,1至4个碳原子,1至3个碳原子,或1至2个碳原子的烷基。烷氧基中的烷基部分可以是直链的、支链的、环状的、或它们的组合。在式(I)的许多实施例中,每个 R^3 或 R^6 基团是具有1至4个碳原子或1至3个碳原子的烷氧基。

[0098] 适宜的芳氧基 R^3 或 R^6 具有式-0Ar,其中Ar为芳基。芳基是具有至少一个碳芳环的一价基团。其它碳环可与所述芳环稠合。任何另外的环可以为不饱和的、部分饱和的或饱和的。芳氧基中的芳基部分通常具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子。在许多实施例中,所述芳氧基为苯氧基。

[0099] 适宜的芳烷氧基 R^3 或 R^6 具有式-OR^b-Ar。基团R^b为具有1至10个碳原子,1至6个碳原子,或1至4个碳原子并且具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子的芳基部分的二价亚烷基。亚烷基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合。基团Ar为具有至少一个碳芳环的芳基。其它碳环可与所述芳环稠合。任何另外的环可以为不饱和的、部分饱和的或饱和的。所述芳基通常具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子。芳基通常为苯基。

[0100] 适宜的酰氧基 R^3 或 R^6 具有式-O(CO)R^c,其中R^c为烷基、芳基、或芳烷基。基团(CO)代表羰基。适宜的烷基R^c通常具有1至10个碳原子,1至6个碳原子,或1至4个碳原子。所述烷基可以是直链的、支链的、环状的、或它们的组合。适宜的芳基R^c是碳环的,并且具有至少一个芳环。其它碳环可与所述芳环稠合。任何另外的环可以为不饱和的、部分饱和的或饱和的。所述芳基通常具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子。芳基通常为苯基。适宜的芳烷基R^c通常具有具有1至10个碳原子,1至6个碳原子,或1至4个碳原子的亚烷基,和具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子的芳基。芳烷基中的亚烷基部分可以是直链的、支链的、环状的、或它们的组合。芳烷基中的芳基部分具有至少一个碳芳环。其它碳环可与所述芳环稠合。任何另外的环可以为不饱和的、部分饱和的或饱和的。所述芳基通常具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子。芳烷基中的芳基部分通常为苯基。

[0101] 适宜的卤素基团 R^3 或 R^6 可为溴、碘或氯基团。卤素通常为氯。

[0102] 式(XII)或(XIII)中的 R^4 或 R^7 基团各自分别为不可水解基团。许多不可水解基团为烷基、芳基和芳烷基基团。适宜的烷基 R^4 或 R^7 包括具有1至10个碳原子,1至6个碳原子,或1至4个碳原子的那些。所述烷基可以是直链的、支链的、环状的、或它们的组合。适宜的芳基 R^4 或 R^7 是碳环的,并且具有至少一个芳环。其它碳环可与所述芳环稠合。任何另外的环可以为不饱和的、部分饱和的或饱和的。所述芳基通常具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子。芳基通常为苯基。适宜的芳烷基 R^4 或 R^7 通常具有具有1至10个碳原子,1至6个碳原子,或1至4个碳原子的亚烷基,和具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子的芳基。芳烷基中的亚烷基部分

可以是直链的、支链的、环状的、或它们的组合。芳烷基中的芳基部分具有至少一个碳芳环。其它碳环可与所述芳环稠合。任何另外的环可以为不饱和的、部分饱和的或饱和的。所述芳基通常具有6至12个碳原子,或6至10个碳原子。芳烷基中的芳基部分通常为苯基。

[0103] 示例交联剂包括但不限于四烷氧基硅烷如四乙氧基硅烷(TEOS)和双(三乙氧基甲基硅烷基)乙烷。

[0104] 如果包含于可固化涂料组合物中,则所述交联剂与所述氟化硅烷的重量比(交联剂:氟化硅烷)通常为至少0.5:100,至少1:100,至少2:100,或至少5:100。所述重量比可为至多30:100,至多20:100,或至多10:100。例如,交联剂与氟化硅烷的重量比可在0.5:100至30:100范围内,1:100至20:100范围内,或1:100至10:100范围内。

[0105] 任何可固化涂料组合物可包含通常为氟化溶剂的任选溶剂。氟化溶剂通常与氟化硅烷或与氟化硅烷和氟化聚醚油两者混溶。氟化溶剂可包括但不限于全氟化烃如全氟己烷、全氟庚烷和全氟辛烷;氟化烃如五氟丁烷、全氟己基乙烯($C_6F_{13}CH=CH_2$)、全氟丁基乙烯($C_4F_9CH=CH_2$)、 $C_4F_9CH_2CH_3$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_3$ 、 $C_6F_{13}H$ 、 $C_2F_5CH=CHC_4F_9$,或2,3-二氢十氟戊烷;氢氟醚如甲基全氟丁基醚、乙基全氟丁基醚、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ 、和 $C_2F_5CF=CFCF(OC_2H_5)C_2F_5$;以及它们的组合。一些氢氟醚可以商品名3M NOVEC ENGINEERED FLUID(例如3M NOVEC ENGINEERED FLUID7000、7100、7200、7200DL、7300、7500、71DE和71DA)从3M公司(圣保罗市,明尼苏达州)(3M Company(Saint Paul,MN))商购获得。

[0106] 氟化溶剂可包含少量与氟化溶剂混溶的任选有机溶剂。例如,所述溶剂(即氟化溶剂与任选的有机溶剂)可包含以所述溶剂的总重量计至多10重量%,至多8重量%,至多6重量%,至多4重量%,至多2重量%,或至多1重量%的有机溶剂。用于与氟化溶剂混合的适宜有机溶剂包括但不限于脂肪醇如甲醇、乙醇和异丙醇;酮类,例如丙酮和甲基乙基酮;酯类,例如乙酸乙酯和甲酸甲酯;醚类,例如乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚和二丙二醇单甲醚(DPM);氯化烃类,例如反式-二氯乙烯;烷烃如庚烷、癸烷、和其它石蜡族(即烯属)有机溶剂。优选的有机溶剂通常包括脂肪醇如乙醇和异丙醇。

[0107] 如果将溶剂(即氟化溶剂与任何任选的有机溶剂)加入到可固化涂料组合物中,则可使用任何适宜量的溶剂。通常,可固化涂料组合物中的其它组分如氟化硅烷和氟化聚醚油溶于所述溶剂中。也可选择溶剂量,以提供用于将可固化涂料组合物施用于硅质基底的期望的粘度。一些示例可固化涂料组合物包含至多50重量%,至多60重量%,至多70重量%,至多75重量%,至多80重量%,至多90重量%,至多95重量%,至多98重量%,或至多99重量%的溶剂。一些示例可固化涂料组合物包含至少1重量%,至少5重量%,至少10重量%,至少15重量%,至少20重量%,至少25重量%,或至少30重量%的溶剂。例如,可固化涂料组合物可包含1至98重量%,1至95重量%,5至90重量%,10至90重量%,20至90重量%,30至90重量%,40至90重量%,50至90重量%,50至85重量%,或60至85重量%的溶剂。

[0108] 在一些实施例中,所述可固化涂料组合物可以浓缩物形式提供,所述浓缩物包含1)具有式(I)的氟化硅烷,2)氟化聚醚油,和3)氟化溶剂。所述浓缩物包含以所述浓缩物总重量计至多99重量%,至多98重量%,至多95重量%,至多90重量%,至多85重量%,至多80重量%,至多75重量%,或至多70重量%的氟化溶剂。氟化聚醚油与氟化硅烷的重量比(氟化聚醚油:氟化硅烷)通常在1:100至75:100范围内,5:100至70:100范围内,5:100至60:100

范围内,5:100至50:100范围内,5:100至40:100范围内,5:100至30:100范围内,5:100至20:100范围内,或10:100至20:100范围内。

[0109] 在一些实施例中,可固化涂料组合物中包含任选的湿气固化催化剂。适宜的湿气固化催化剂是可溶于可固化涂料组合物中(例如氟化溶剂中或溶于氟化溶剂与任选的有机溶剂的组合中)的那些,并且可包括例如氨、N-杂环化合物、单烷基胺、二烷基胺、或三烷基胺、有机或无机酸、金属羧酸盐、金属乙酰基丙酮酸盐复合物、金属粉末、过氧化物、金属氯化物、有机金属化合物等、以及它们的组合。当使用时,所述湿气固化催化剂以可溶于可固化涂料组合物中的量使用。在一些实施例中,以所述可固化涂料组合物的总重量计,所述湿气固化剂以0.1至10重量%范围内,0.1至约5重量%范围内,或0.1至约2重量%范围内的量存在。

[0110] 可用作湿气固化催化剂的示例N-杂环化合物包括但不限于:1-甲基哌嗪、1-甲基哌啶、4,4'-三亚甲基二哌啶、4,4'-三亚甲基双(1-甲基哌啶)、二氮杂二环[2.2.2]辛烷、顺式-2,6-二甲基哌嗪等等以及它们的组合。可用作湿气固化催化剂的示例单烷基胺、二烷基胺和三烷基胺包括但不限于:甲胺、二甲胺、三甲胺、苯胺、二苯胺、三苯胺、DBU(即,1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯)、DBN(即,1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯)、1,5,9-三氮杂环十二烷、1,4,7-三氮杂环壬烷等等以及它们的组合。可用作湿气固化催化剂的示例有机或无机酸包括但不限于:乙酸、甲酸、三氟甲磺酸、三氟乙酸、全氟丁酸、丙酸、丁酸、戊酸、马来酸、硬脂酸、柠檬酸、盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、氯酸、次氯酸等等以及它们的组合。

[0111] 在许多实施例中,所述可固化涂料组合物不含其它类型的聚合物材料。仅存在的聚合物材料是氟化硅烷、氟化聚醚油和配制时可能存在于这些材料中任一种的任何聚合物杂质。

[0112] 在许多实施例中,所述可固化涂料组合物不含无机填料材料如二氧化硅颗粒。仅存在的填料为可能以杂质形式存在于氟化硅烷或氟化聚醚油中的那些。

[0113] 在另一方面,提供了制品,所述制品包含a)硅质基底和b)邻近所述硅质基底的固化涂料组合物层。可固化涂料组合物可为任何本文所述那些。

[0114] 硅质基底包括由多种材料形成的那些,所述材料包含分散在整个基底中的硅。硅质基底的例子包括但不限于玻璃、陶瓷材料、涂釉陶瓷材料、混凝土、灰泥、灰浆、和天然或人造石材。硅质基底可为例如电子显示器部件(例如电子显示器外表面如触摸屏)、反射镜、窗户、挡风玻璃、瓷砖、淋浴室、盥洗室、洗碗池等。在许多实施例中,硅质基底是透明的,这意味着用人肉眼有可能透视硅质基底。透明基板可以是透明的或着色的。

[0115] 在又一方面,提供制备氟化表面的方法。所述方法包括提供硅质基底,并且将可固化涂料组合物邻近所述硅质基底设置。可采用本文所述的任何可固化涂料组合物。所述方法还包括使所述可固化涂料组合物与硅质基底表面反应以形成固化涂料组合物。硅质基底上的固化涂料组合物可提供例如耐磨表面,易于清洁表面,具有良好触觉响应的表面(即手指可易于在所述表面上滑动),或它们的组合。

[0116] 可采用任何适宜的施用方法,将所述可固化涂料组合物施用于所述硅质基底。在一些实施例中,采用气相沉积方法施用所述可固化涂料组合物。在其它实施例中,采用工艺如喷涂、刀片涂布、浸涂、旋涂、弯月面涂布等,施用可固化涂料组合物。在其它实施例中,可在第一步中将所述氟化硅烷施用于硅质基底,并且在第二步中可将氟化聚醚油施用于所述

硅质基底。任何上述方法可用于第一步或第二步。

[0117] 气相沉积方法可单独使用,或与其它施用方法结合使用。在一些实施例中,氟化硅烷和氟化聚醚油均气相沉积在硅质基底上。这些材料可一起或顺序沉积。如果相继施用,则氟化硅烷通常在施用氟化聚醚油之前施用。在其它实施例中,氟化硅烷气相沉积在硅质基底上,但是可供选择的施用方法用于氟化聚醚油。可供选择的施用方法包括但不限于,在已用氟化硅烷处理的基底上摩擦氟化聚醚油,或由包含氟化溶剂和氟化聚醚油两者的溶液施用氟化聚醚油。可采用如下所述的多种涂布方法如喷涂、刀片涂布、浸涂、旋涂、或弯月面涂布,施用所述溶液。

[0118] 当气相沉积用于沉积氟化硅烷、氟化聚醚油、或二者时,通常将硅质基底放置于真空室内。已减压后,在真空室内蒸发氟化硅烷、氟化聚醚油、或二者。可将氟化硅烷、氟化油或二者放置于坩埚中或吸入到在所述真空室内加热的多孔粒料中。气相沉积所用条件取决于氟化硅烷、氟化聚醚油、或二者的分子量。在一些实施例中,沉积期间的压力小于 10^{-2} 托,小于 10^{-3} 托,小于 10^{-4} 托,或小于 10^{-5} 托。如果氟化溶剂包含于可固化涂料组合物中,则氟化溶剂通常随着真空室内压力的降低而被除去。基于所沉积材料的沸点,选择涂料温度。通常选择沸点或高于沸点但是低于分解温度的涂料温度。适宜的温度通常为至少 100°C ,至少 150°C ,至少 200°C ,或至少 250°C 。

[0119] 当采用涂布工艺如喷涂、刀片涂布、浸涂、旋涂、或弯月面涂布时,可固化涂料组合物通常包含氟化溶剂。通常选择可固化涂料组合物的固体百分比,以提供用于具体施用方法的适宜溶液粘度,并且溶解可固化涂料组合物的各种组分如氟化硅烷和氟化聚醚油。在许多施用方法中,固体百分比不大于50重量%,不大于40重量%,不大于30重量%,不大于25重量%,不大于20重量%,不大于15重量%,不大于10重量%,或不大于5重量%。固体百分比通常为至少0.5重量%,至少1重量%,至少2重量%,或至少5重量%。所述固体包含氟化硅烷、氟化聚醚油、以及溶解或悬浮于氟化溶剂中的任何其它材料。

[0120] 可固化涂料组合物通常在室温(15°C 至 30°C 范围内或 20°C 至 25°C 范围内)下施用于硅质基底。作为另外一种选择,可固化涂料组合物可施用于已在升高的温度(如 40°C 至 300°C 范围内, 50°C 至 200°C 范围内,或 60°C 至 150°C 范围内)下预热的硅质基底。

[0121] 在其它方面,还提供了制品,所述制品包含a)硅质基底和b)邻近所述硅质基底的固化涂料组合物层。所述固化涂料组合物包含可固化涂料组合物与硅质基底表面的反应产物。本文所述任何可固化涂料组合物可用于形成固化涂料组合物。

[0122] 如本文所用,术语“固化”是指氟化硅烷的甲硅烷基与硅质基底的反应。如本文所用,术语“固化涂料组合物”是指已经历固化的涂料组合物。固化反应致使形成-Si-O-Si-基团以及氟化硅烷与硅质基底的共价连接。在该硅氧烷基团中,一个硅原子来自氟化硅烷的甲硅烷基,而另一个硅原子来自硅质基底。

[0123] 在采用任何方法施用后,可干燥可固化涂料组合物以除去溶剂,然后在环境温度(例如 15°C 至 30°C 范围内或 20°C 至 25°C 范围内)下固化或在升高的温度(例如 40°C 至 300°C 范围内, 50°C 至 250°C 范围内, 50°C 至 200°C 范围内, 50°C 至 175°C 范围内, 50°C 至 150°C 范围内, 50°C 至 125°C 范围内,或 50°C 至 100°C 范围内)下足够的时间来发生固化。样品通常在固化温度下保持至少10分钟,至少20分钟,至少30分钟,至少40分钟,至少1小时,至少2小时,至少4小时,或至少24小时。可通过调节温度,同时或分别进行干燥和固化步骤。

[0124] 固化通常在一些水的存在下进行。通常存在足量的水以致使上述可水解基团水解,使得可发生缩合以形成-Si-O-Si-基团(从而可实现固化)。水可存在于大气中(例如相对湿度为约20%至约70%的大气),存在于硅质基底的表面上,存在于可固化涂料组合物中,或存在于它们的组合中。

[0125] 所述固化涂料可具有任何期望的厚度。在许多实施例中,所述厚度对应于至少一个单层。该厚度通常在10至200埃范围内。例如,所述厚度可在10至100,20至100,40至100,40至80,或50至70埃范围内。

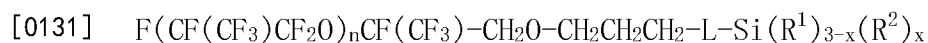
[0126] 与未涂覆的硅质基底相比,具有固化涂料组合物的制品通常具有改善的耐磨性。涂层硅质基底可用钢丝绒摩擦(例如能够刮擦玻璃表面的钢丝绒No.0000),同时保留固化涂层的拒水性和/或拒油性。与未涂覆的硅质基底相比,涂层硅质基底通常具有更低的摩擦系数。该更低的摩擦系数可有助于改善涂层硅质基底的耐磨性。此外,与不含氟化聚醚油的固化涂料如仅包含固化氟化硅烷的那些相比,耐磨性可得到改善。

[0127] 具有固化涂料组合物的制品提供良好的触觉响应。即手指可易于在所述制品表面上滑动。当所述制品用于电子显示器如用于触摸屏中时,这是尤其可取的。与不含氟化聚醚油的固化涂料如仅包含固化氟化硅烷的那些相比,所述制品可具有改善的触觉响应。

[0128] 所述制品具有清洁表面便宜性。通过在可固化涂料组合物中使用氟化材料,提供该清洁表面便宜性。具有固化涂料组合物的制品表面趋于疏水。水接触角通常等于至少85度、至少90度、至少95度、至少100度、至少105度、至少110度或至少115度。

[0129] 提供各种项目,所述项目为可固化涂料组合物,包含可固化涂料组合物的制品,包含固化涂料组合物的制品,以及制备具有固化涂料组合物的制品的方法。

[0130] 项目1为可固化涂料组合物,所述组合物包含1)氟化硅烷和2)每分子具有零或一个氢原子的氟化聚醚油。所述氟化硅烷具有式(I)。



[0132] (I)

[0133] 在式(I)中,L为单键或-S-CH₂CH₂CH₂-。基团R¹为羟基或可水解基团。基团R²为不可水解基团。变量n为4至100范围内的整数。变量x等于0、1或2。

[0134] 项目2为项目1中的可固化涂料组合物,其中所述可固化涂料组合物还包含可与氟化硅烷和氟化聚醚油两者混溶的氟化溶剂。

[0135] 项目3为项目2中的可固化涂料组合物,其中所述可固化涂料组合物包含以所述可固化涂料组合物的总重量计至少70重量%的氟化溶剂。

[0136] 项目4为项目1至3中任一项的可固化涂料组合物,其中氟化聚醚油与氟化硅烷的重量比在1:100至75:100范围内。

[0137] 项目5为项目1至4中任一项的可固化涂料组合物,其中所述氟化聚醚油为全氟化聚醚油。

[0138] 项目6为项目5中的可固化涂料组合物,其中所述全氟化聚醚油具有式C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_bC₂F₅,其中b为10至60范围内的整数。

[0139] 项目7为项目5中的可固化涂料组合物,其中所述全氟化聚醚油具有式F[CF₂CF₂CF₂O]_dCF₂CF₃,其中d为10至60范围内的整数。

[0140] 项目8为项目5中的可固化涂料组合物,其中所述全氟化聚醚油具有式CF₃[OCF

$(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_m(\text{OCF}_2)_k\text{OCF}_3$, 其中 $(m+k)$ 之和为8至45范围内的整数, 并且 $(m \div k)$ 之商在20至1000范围内。

[0141] 项目9为项目5中的可固化涂料组合物, 其中所述全氟化聚醚油是具有式 $\text{CF}_3[\text{OCF}_2\text{CF}_2]_p(\text{OCF}_2)_q\text{OCF}_3$ 的无规聚合物, 其中 $(p+q)$ 之和为40至180范围内的整数, 并且 $(p \div q)$ 之商在0.5至2范围内。

[0142] 项目10为项目1至4中任一项的可固化涂料组合物, 其中所述氟化聚醚具有式 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_v\text{CFHCF}_3$, 其中 v 为3至60范围内的整数。

[0143] 项目11为项目1至10中任一项的可固化涂料组合物, 其中所述可水解基团为具有1至4个碳原子的烷氧基。

[0144] 项目12为制品, 所述制品包含a)硅质基底和b)邻近所述硅质基底的可固化涂料组合物层。所述可固化涂料组合物包含1)氟化硅烷和2)每分子具有零或一个氢原子的氟化聚醚油。所述氟化硅烷具有式(I)。

[0145] $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{L}-\text{Si}(\text{R}^1)_{3-x}(\text{R}^2)_x$

[0146] (I)

[0147] 在式(I)中, L为单键或 $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。基团 R^1 为羟基或可水解基团。基团 R^2 为不可水解基团。变量 n 为4至100范围内的整数。变量 x 等于0、1或2。

[0148] 项目13为项目12中的制品, 其中所述可固化涂料组合物还包含可与氟化硅烷和氟化聚醚油两者混溶的氟化溶剂。

[0149] 项目14为项目13中的制品, 其中所述可固化涂料组合物包含以所述可固化涂料组合物的总重量计至少70重量%的氟化溶剂。

[0150] 项目15为项目12至14中任一项的制品, 其中氟化聚醚油与氟化硅烷的重量比在1:100至75:100范围内。

[0151] 项目16为项目12至15中任一项的制品, 其中所述氟化聚醚油为全氟化聚醚油。

[0152] 项目17为项目16中的制品, 其中所述全氟化聚醚油具有式 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_b\text{C}_2\text{F}_5$, 其中 b 为10至60范围内的整数。

[0153] 项目18为项目16中的制品, 其中所述全氟化聚醚油具有式 $\text{F}[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_d\text{CF}_2\text{CF}_3$, 其中 d 为10至60范围内的整数。

[0154] 项目19为项目16中的制品, 其中所述全氟化聚醚油具有式 $\text{CF}_3[\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_m(\text{OCF}_2)_k\text{OCF}_3$, 其中 $(m+k)$ 之和为8至45范围内的整数, 并且 $(m \div k)$ 之商在20至1000范围内。

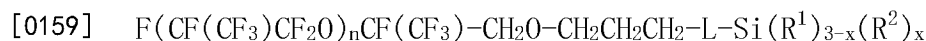
[0155] 项目20为项目16中的制品, 其中所述全氟化聚醚油是具有式 $\text{CF}_3[\text{OCF}_2\text{CF}_2]_p(\text{OCF}_2)_q\text{OCF}_3$ 的无规聚合物, 其中 $(p+q)$ 之和为40至180范围内的整数, 并且 $(p \div q)$ 之商在0.5至2范围内。

[0156] 项目21为项目12至15中任一项的制品, 其中所述氟化聚醚具有式 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_v\text{CFHCF}_3$, 其中 v 为3至60范围内的整数。

[0157] 项目22为项目12至21中任一项的制品, 其中所述可水解基团为具有1至4个碳原子的烷氧基。

[0158] 项目23为制品, 所述制品包含a)硅质基底和b)邻近所述硅质基底的固化涂料组合物层。所述固化涂料组合物包含可固化涂料组合物与硅质基底表面的反应产物。所述可固化涂料组合物包含1)氟化硅烷和2)每分子具有零或一个氢原子的氟化聚醚油。所述氟化硅

烷具有式(I)。



[0160] (I)

[0161] 在式(I)中,L为单键或-S-CH₂CH₂CH₂-。基团R¹为羟基或可水解基团。基团R²为不可水解基团。变量n为4至100范围内的整数。变量x等于0、1或2。

[0162] 项目24为项目23中的制品,其中所述可固化涂料组合物还包含可与氟化硅烷和氟化聚醚油两者混溶的氟化溶剂。

[0163] 项目25为项目24中的制品,其中所述可固化涂料组合物包含以所述可固化涂料组合物的总重量计至少70重量%的氟化溶剂。

[0164] 项目26为项目23至25中任一项的制品,其中氟化聚醚油与氟化硅烷的重量比在1:100至75:100范围内。

[0165] 项目27为项目23至26中任一项的制品,其中所述氟化聚醚油为全氟化聚醚油。

[0166] 项目28为项目27中的制品,其中所述全氟化聚醚油具有式C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_bC₂F₅,其中b为10至60范围内的整数。

[0167] 项目29为项目27中的制品,其中所述全氟化聚醚油具有式F[CF₂CF₂CF₂O]_dCF₂CF₃,其中d为10至60范围内的整数。

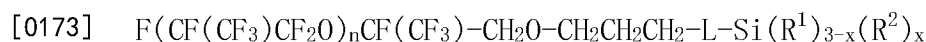
[0168] 项目30为项目27中的制品,其中所述全氟化聚醚油具有式CF₃[OCF(CF₃)CF₂]_m(OCF₂)_kOCF₃,其中(m+k)之和为8至45范围内的整数,并且(m÷k)之商在20至1000范围内。

[0169] 项目31为项目27中的制品,其中所述全氟化聚醚油是具有式CF₃[OCF₂CF₂]_p(OCF₂)_qOCF₃的无规聚合物,其中(p+q)之和为40至180范围内的整数,并且(p÷q)之商在0.5至2范围内。

[0170] 项目32为项目23至26中任一项的制品,其中所述氟化聚醚具有式C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_vCFHCF₃,其中v为3至60范围内的整数。

[0171] 项目33为项目23至32中任一项的制品,其中所述可水解基团为具有1至4个碳原子的烷氧基。

[0172] 项目34为制备氟化表面的方法。所述方法包括提供硅质基底,以及将可固化涂料组合物邻近所述硅质基底设置。所述可固化涂料组合物包含1)氟化硅烷和2)每分子具有零或一个氢原子的氟化聚醚油。所述氟化硅烷具有式(I)。



[0174] (I)

[0175] 在式(I)中,L为单键或-S-CH₂CH₂CH₂-。基团R¹为羟基或可水解基团。基团R²为不可水解基团。变量n为4至100范围内的整数。变量x等于0、1或2。所述方法还包括使所述可固化涂料组合物与硅质基底表面反应以形成固化涂料组合物。

[0176] 项目35为项目34中的方法,其中所述可固化涂料组合物还包含可与氟化硅烷和氟化聚醚油混溶的氟化溶剂。

[0177] 项目36为项目35中的方法,其中所述方法还包括在所述可固化涂料组合物邻近所述硅质基底设置后,除去所述氟化溶剂。

[0178] 项目37为项目34中的方法,其中将所述可固化涂料组合物邻近所述硅质基底设置包括通过喷涂、刀片涂布、弯月面涂布、旋涂或浸涂,将所述可固化涂料组合物施用于硅质

基底表面。

[0179] 项目38为项目34中的方法,其中将所述可固化涂料组合物邻近所述硅质基底设置包括气相沉积氟化硅烷,然后施用所述氟化聚醚油。

[0180] 项目39为项目34中的方法,其中将所述可固化涂料组合物邻近所述硅质基底设置包括气相沉积氟化硅烷和氟化聚醚油。

[0181] 实例

[0182] 本发明的目的和优点进一步通过以下实例来说明,但这些实例中列举的特定材料及其量,以及其他条件和细节不应解释为对本发明的不当限制。这些实例仅为了进行示意性的说明,不旨在限制所附权利要求书的范围。

[0183] 材料

[0184] 除非另外指出,否则所有的溶剂均为获自商业来源的标准试剂等级,且无进一步纯化而进行使用。

[0185] “玻璃板”是指从Cardinal玻璃工业公司(伊甸草原,明尼苏达州,美国)(Cardinal Glass Industries(Eden Prairie,MN,USA))获得的浮法玻璃面板。玻璃板的一面具有锡表面层。

[0186] “HFPO”是指六氟环氧丙烷。

[0187] “LEYBOLD HE1600”是指LEYBOLD HE1600真空油的商品名,其可从欧瑞康莱宝真空设备公司(普费菲孔,瑞士)(Oerlikon Leybold Vacuum(**Pfäffikon**,Switzerland))商购获得。

[0188] “FC-72”是指可以商品名3M FLUORINERT ENGINEERED FLUID FC-72从3M公司(圣保罗市,明尼苏达州,美国)(3M Company(Saint Paul,MN,USA))商购获得的全氟化液体。

[0189] “NOVEC7100”是指可以商品名3M NOVEC ENGINEERED FLUID7100从3M公司(圣保罗市,明尼苏达州,美国)(3M Company(Saint Paul,MN,USA))商购获得的氢氟醚溶剂。

[0190] “NOVEC7200DL”和“NOVEC7200”是指可以商品名3M NOVEC ENGINEERED FLUID7200DL和3M NOVEC ENGINEERED FLUID7200从3M公司(圣保罗市,明尼苏达州,美国)(3M Company(Saint Paul,MN,USA))商购获得的氢氟醚溶剂。

[0191] “NOVEC7300”是指可以商品名3M NOVEC ENGINEERED FLUID7300从3M公司(圣保罗市,明尼苏达州,美国)(3M Company(Saint Paul,MN,USA))商购获得的氢氟醚溶剂。

[0192] “PF-5060”是指可以商品名3M PERFORMANCE FLUID PF-5060从3M公司(圣保罗市,明尼苏达州,美国)(3M Company(Saint Paul,MN,USA))商购获得的全氟化液体。

[0193] “KRYTOX157FS(H)”是指以商品名DUPONT KRYTOX FUNCTIONAL FLUIDS157FS(H)从特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Company,Wilmington,DE))商购获得氟化合成油,所述氟化合成油基于六氟环氧丙烷与羧酸端基的组合。

[0194] 沉积方法

[0195] 在UV光下使用荧光识别每个带有锡表面层的玻璃板基底的侧面,并且标记为“后侧”。根据下文所述实例和比较例的涂料仅沉积在玻璃板(基底)的前侧或空气侧。

[0196] 使用前,通过将玻璃板基底在4份浓硫酸与1份30%过氧化氢的加热至约100℃的搅拌混合物中浸渍10分钟,来清洁所述玻璃板基底。从清洁混合物中取出后,将玻璃板放置于去离子水浴中,然后在去离子水流下冲洗。随后将玻璃板在氮气流下干燥,并且在约30分

钟内涂覆。

[0197] 涂料使用喷枪施用,所述喷枪可以部件号RG-3L-3S从阿耐思特岩田株式会社(横滨,日本)(Anest Iwata(Yokohama,Japan))商购获得。施用足够的流体以完全涂覆玻璃表面。喷涂后,使涂层玻璃板在加热至至少135℃的烘箱中固化下文各实施例中规定的一段时间。固化后,使涂层玻璃板冷却,并且在任何后续测试之前静置最少16小时。

[0198] 测定接触角的方法

[0199] 采用如上所述沉积方法,如下列实例和比较例中所述,制备涂层基底。

[0200] 用异丙醇(IPA)湿润的机织布(可以商标名SPEC-WIPE4(目录号21912-046)从北美VWR(巴达维亚,伊利诺伊州,美国)(VWR North America(Batavia,IL,USA))商购获得)擦拭涂层基底。在测定水(H₂O)和十六烷(HD)的接触角(分别使用水和十六烷作为润湿液体)之前使IPA蒸发。

[0201] 使用可直接使用的试剂级十六烷和滤过的去离子水,在以产品编号DSA100S得自克吕士(汉堡,德国)(Kruss GmbH(Hamburg,Germany))的Kruss视讯接触角分析仪上进行测定。报导值为至少3滴的测量平均值。静态水接触角测量所用液滴体积为5微升,而静态十六烷接触角测量所用液滴体积为4微升。

[0202] 磨损测试方法

[0203] 得自北托纳旺达泰伯仪器公司(纽约,美国)(Taber Industries of North Tonawanda(NY,USA))的TABER5900线性摩擦机配有得自泰伯仪器公司(Taber Industries)的1厘米(cm)乘1厘米(cm)正方形工具。将钢丝绒(能够刮擦玻璃表面的No.0000)切割成约20毫米乘20毫米尺寸,并且放置在正方形工具与待测涂层玻璃基底之间。

[0204] 样品以至少1,000次循环的增量,以60次循环/分钟(1次循环由向前擦拭继之以向后擦拭组成)的速率和10牛顿(N)的力以及70毫米的行程长度进行摩擦。在各1000次磨损循环(或另外规定)后,用IPA清洁涂层基底。进行H₂O和HD两者的接触角的测量。再次使用IPA清洁相同涂层基底,并且再经历1000次磨损循环(或另外规定)。

[0205] 制备性实例1:制备HFPO衍生的甲酯

[0206] 根据美国专利3,250,808(Moore等人)中所述的方法,由二甘醇二甲醚溶剂中六氟环氧丙烷的金属氟化物引发的低聚反应制备其中变量a具有4至100范围内平均值的甲酯F(CF(CF₃)CF₂O)_aCF(CF₃)C(O)OCH₃,将所述文献描述以引用的方式并入本文。所述产物经由蒸馏纯化以除去低沸组分。

[0207] 除了Moore等人所述那些以外,还可使用其它溶剂,包括六氟丙烯、1,1,1,3,3-五氟丁烷和1,3-双(三氟甲基)苯,如S.V.Kostjuk等人在“高分子”(Macromolecules)42,612-619(2009)中所述。

[0208] 作为另外一种选择,甲酯可如下文制备性实例2中所述,由对应的可商购获得的羧酸制得。

[0209] 制备性实例2:制备HFPO衍生的醚硅烷

[0210] 由HFPO衍生的羧酸制备HFPO衍生的甲酯

[0211] 将KRYTOX157FS(H)(249.9克,0.042mole, M_N=5900, C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_nCF(CF₃)CO₂H)和二甲基甲酰胺(5.0克,0.069mole)加入到500mL三颈圆底烧瓶中,所述烧瓶配备顶置式搅拌器和水冷凝器,所述水冷凝器顶部具有通向干燥氮气源和包含稀碳酸钾水溶液的

涤气器的氮气三通阀。将所述混合物加热至75℃,然后经由烧瓶第三颈移液加入亚硫酰氯(10.1克,0.085mole,得自威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学品公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI))。(等量的草酰氯可替代亚硫酰氯,并且反应在65℃下进行。)观测到气体逸出,并且使反应在75℃下再搅拌16小时。产物为HFPO衍生的羧酰氯。

[0212] 在该时间结束时,将甲醇(25mL)加入到反应混合物中,以将HFPO衍生的羧酰氯转变成甲酯。使反应混合物在75℃下再搅拌一小时。混合物冷却后,分离所得两相体系。下层产物相溶于PF-5060DL(200mL)中,并且用丙酮(25mL)洗涤一次。使溶液过滤通过具有GORE-TEX工艺过滤介质的DRYDISK分离膜(得自Horizon科技公司(塞勒姆,新罕布什尔州,美国)(Horizon Technology, Inc. (Salem, NH, USA)))。通过旋转蒸发除去溶剂,获得 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CO_2CH_3$,收率超过98%。

[0213] 由HFPO衍生的甲酯制备HFPO衍生的醇

[0214] 将HFPO衍生的甲酯 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CO_2CH_3$ ($M_N=5900$, 195.5克, 0.033mole)、NOVEC7100(293克)和四氢呋喃(60克)放入到配备顶置式搅拌器的1L三颈圆底烧瓶内。将溶液在冰浴中冷却至约3℃。将得自美国威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学品公司(Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA))的硼氢化钠(5.16克, 0.136mole)加入到所述溶液中。当温度达到1℃时,加入无水甲醇(4.4克)。

[0215] 随后以约1小时间隔再加入三份甲醇(每次约4.4克),然后在加入最后一份甲醇装料后,在约16小时内使反应混合物升至室温。然后使反应混合物在冰浴中冷却至约1℃,并且加入额外的甲醇(17.5克)。将混合物搅拌30分钟,然后使其升至室温。接着加入NOVEC7100(101克)和冰乙酸(2.1克),以获得pH在6至9范围内的混合物。加入额外的乙酸共33克,直至pH达到约5。接着加入去离子水(200mL),并且将烧瓶内容物转移到分液漏斗中。取出下层,并且用200mL水洗涤。分离出下层有机相,经硫酸镁干燥并且过滤。通过旋转蒸发除去溶剂,获得193克高纯度产物醇 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OH$ 。

[0216] 由HFPO衍生的醇制备HFPO衍生的烯丙基醚

[0217] 将HFPO衍生的醇 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OH$ ($M_N=5900$, 181克, 0.031mole)和NOVEC7200(360克)放入到配备顶置式搅拌器的1L三颈圆底烧瓶中。加入氢氧化钾(4.33克, 0.066mole)的去离子水(7克)溶液和溴化四丁基铵(2克)。将反应混合物在63℃下加热30分钟。然后加入烯丙基溴(9.3克, 0.076mole),并且将反应混合物在63℃下保持约16小时。然后将冷却的反应混合物转移至分液漏斗,并且分离且弃去水相。有机相用250mL约2N的盐酸水溶液洗涤,然后用50mL饱和氯化钠水溶液洗涤。接着分离出下层有机相,经硫酸镁干燥并且过滤。然后加入硅胶(15克),短暂搅拌溶液,并且通过过滤除去硅胶。通过真空旋转蒸发(60℃, 1.3kPa(10托))除去溶剂,以获得173克约94重量%纯度的烯丙基醚产物 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$,其仍包含一些原料醇。

[0218] 用以下步骤重复反应:得自上文反应的173克94%纯度的HFPO衍生的烯丙基醚产物(包含6%HFPO衍生的醇原料),NOVEC7200(347克),氢氧化钾(9.8克, 0.149mole)的去离子水(12.5克)溶液,溴化四丁基铵(4克)和烯丙基溴(23.9克, 0.195mole)。将反应在45℃下保持16小时。从结晶固体滗出反应混合物,并且放入到分液漏斗中。除去水层和少量油性上层。通过减压旋转蒸发,除去溶剂和任何过量的挥发性试剂,并且使混合物在90℃、10托下保持一小时。将混合物再溶解于NOVEC7200(500mL)中并且过滤。加入硅胶(25克),并且将混

合物搅拌30分钟。通过过滤除去硅胶,并且通过在65℃、1.3kPa(10托)下旋转蒸发除去溶剂,获得173克HFPO衍生的烯丙基醚产物,所述产物不包含HFPO衍生的醇原料。

[0219] 制备HFPO衍生的醚硅烷

[0220] 将HFPO衍生的烯丙基醚 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ ($M_n=5588$, 20.4克, 0.0037mole)和1,3-双(三氟甲基)苯(50mL, 得自美国梯希爱公司(波特兰, 俄勒冈州, 美国)(TCI America(Portland, OR, USA)))放入到配备热电偶和冷凝器的100mL圆底烧瓶中, 所述冷凝器顶部具有通向干燥氮气源和矿物油鼓泡器的玻璃三通阀。然后将反应溶液加热至60℃, 并且加入三氯硅烷(5.6克, 0.041mole)。接着将铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷配合物的二甲苯溶液(约2重量%Pt, 得自奥德里奇化学品公司(密尔沃基, 威斯康星州, 美国)(Aldrich Chemical Company(Milwaukee, WI, USA)))在三小时期间内以每次约0.05克的增量三次加入到所述溶液中。使所述溶液在60℃下再保持三小时。然后将均相溶液冷却至室温, 并且真空除去过量的硅烷。接着向剩余混合物中加入原甲酸三甲酯(10.0克, 0.094mole, 得自阿法埃莎(沃德希尔, 马萨诸塞州, 美国)(Alfa Aesar(Ward Hill, MA, USA)))和甲醇(0.5克)的溶液。将所述混合物在60℃下加热十六小时。再加入10克甲醇, 并且将所述混合物在60℃下加热45分钟。将温热的溶液转移至分液漏斗, 并且冷却至室温。分离出下层相, 并且通过减压旋转蒸发(50℃, 2kPa(15托))除去硅烷中剩余的少量溶剂, 以获得16.8克澄清的HFPO衍生的醚硅烷 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3$ 。

[0221] 制备性实例3: 制备HFPO衍生的硫醚硅烷

[0222] 基本上根据美国专利7,294,731(Flynn等人)中所述的方法制备HFPO衍生的硫醚硅烷, 将所述文献描述以引用的方式并入本文。如下制备数均分子量等于5900g/mole的HFPO衍生的硫醚硅烷。

[0223] 在氮气氛围下, 在250mL圆底烧瓶中混合 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ (30克, 0.005mole, $M_n=5700$)、 $HSC_3H_6Si(OCH_3)_3$ (5.25克, 0.027mole, 得自阿法埃莎(沃德希尔, 马萨诸塞州, 美国)(Alfa Aesar(Ward Hill, MA, USA)))、乙酸乙酯(50克)、NOVEC7100(150克)和2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(0.3克, 可以商品名VAZ064得自杜邦公司(威尔明顿, 特拉华州, 美国)(E.I. Du Pont de Nemours & Co.(Wilmington, DE, USA))), 所述圆底烧瓶配备热电偶温度探针、磁力搅拌棒和水填充冷凝器。用氮气将所述混合物吹扫两分钟。将反应混合物加热至63℃, 并且在该温度下保持16小时, 期间反应变得完全均匀。通过旋转蒸发除去溶剂, 并且加入FC-72(共500克)。然后用丙酮(50mL)洗涤该溶液。分离出下层含氟化合物相, 随后通过旋转蒸发除去FC-72, 以获得30.3克HFPO衍生的硫醚硅烷。

[0224] 比较例A1-A3(CE A1-A3)

[0225] 除非另外说明, 根据上述方法(液体沉积), 将所有下述样品涂覆于干净的玻璃基底上、固化并且测试。

[0226] 对于比较例A1, 使用NOVEC7300, 将2.5克20重量%HFPO衍生的硫醚硅烷(MW5900)的NOVEC7200溶液稀释至20克总重量。向干净的玻璃板基底喷涂所得溶液。

[0227] 对于比较例A2, 向干净的玻璃板基底喷涂用NOVEC7300稀释至20克总重量的2.5克20重量%HFPO衍生的醚硅烷(MW2420)的NOVEC7200溶液。

[0228] 对于比较例A3, 向干净的玻璃板基底喷涂用NOVEC7300稀释至20克总重量的2.5克

20重量%HFPO衍生的醚硅烷(MW5711)的NOVEC7200溶液。

[0229] 比较例A1-A3的所有样品均在135℃下固化10分钟。静置后,清洁样品并且进行初始接触角测量。然后根据磨耗测试方法摩擦样品。在如上所述的各1000次磨耗测试循环后进行接触角测量。测试结果总结于下表1中。

[0230] 实例1A-1C(实例1A-1C)

[0231] 实例1A-1C分别以与比较例A1-A3相同的方式制得,不同的是实例1A-1C用共5滴LEYBOLD HE1600油(可从欧瑞康莱宝真空设备公司(普费菲孔,瑞士)(Oerlikon Leybold Vacuum(**Pfäffikon**,Switzerland)商购获得)处理。液滴均匀地间隔于所述板的未磨耗区域,然后用机织布在所述表面上抚平。然后使样品的未磨耗区域经历磨耗。

[0232] 将实例1A-1C进行各5000次循环组(相对于比较例A1-A3的1000次循环)的磨耗测试。之后使用机织布从涂层玻璃板上擦去过量的油。通过用NOVEC7200(5mL)洗涤,并且用机织布擦干,在每组磨耗之间进一步清洁涂层玻璃基底。通过用异丙醇(5mL)洗涤,并且用机织布擦干,在每组磨耗之间进一步清洁涂层玻璃基底。清洁后,进行每组磨耗后的接触角测量。下组磨耗前,用异丙醇(5mL)洗涤涂层玻璃基底并且用机织布擦干,并且如前将5滴LEYBOLD HE1600油再次施用于所述表面,并且用机织布抚平。在表1中汇总了测试结果。

[0233] 表1

[0234]

实例	H ₂ O 接触角 (度)				HD 接触角 (度)			
	磨耗循环后				磨耗循环后			
	0	1000	2000	3000	0	1000	2000	3000
CE A1	117.9	92.3	72.9	0	73.4	68.2	54.1	0
CE A2	115.4	112.5	107.5	23.6	70.7	69.3	61.9	0
CE A3	116.2	107.0	96.7	89.7	68.8	68.9	58.2	41.8
	H ₂ O 接触角 (度)				HD 接触角 (度)			
	磨耗循环后				磨耗循环后			
	0	5000	10000	15000	0	5000	10000	15000
实例 1A	113.9	82.6	58.8	0	67.5	57.6	35.9	0
实例	109.1	114.4	110.2	99.5	66.6	70.8	67.1	61.4

[0235]

1B								
实例 1C	114.4	111.6	111.7	106.9	69.2	66.2	67.6	63.5

[0236] 比较例B(CE B)和实例2-4(Ex. 2-4)

[0237] 将下述比较例B和实例2-4中的所有样品以双倍行程涂覆于干净的玻璃基底上,并且在135℃下固化10分钟。老化3天后,清洁样品,并且对每对样品进行初始接触角测量,并且将结果取平均。然后以1,000次循环的增量磨擦样品。每1000次循环的磨耗测试后,对每个样品进行接触角测量,并且将双份样品的结果取平均。

[0238] 对于比较例B,向两个干净的玻璃板基底喷涂1克20重量%HFPO衍生的醚硅烷(MW5711)的NOVEC7200溶液与9克NOVEC7300的溶液。

[0239] 对应实例2,向两个干净的玻璃板基底喷涂1克20重量%HFPO衍生的醚硅烷(MW5711)的NOVEC7200溶液、0.1克LEYBOLD HE1600油和8.8克NOVEC7300的溶液。

[0240] 对应实例3,向两个干净的玻璃板基底喷涂1克20重量%HFPO衍生的醚硅烷(MW5711)的NOVEC7200溶液、0.2克LEYBOLDHE1600油和8.6克NOVEC7300的溶液。

[0241] 对应实例4,向两个干净的玻璃板基底喷涂1克20重量%HFPO醚硅烷(MW5711)的NOVEC7200溶液、1克LEYBOLD HE1600油和8克NOVEC7300的溶液。

[0242] 下表2总结了比较例B和实例2-4所得的接触角数据。

[0243] 表2

[0244]

实例	磨耗循环后的 H ₂ O 接触角 (度)						
	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000
CE B	118.4	116.0	114.9	109.3	86.9	85.4	74.6
实例 2	117.7	115.5	114.6	114.6	113.2	93.5	83.0

[0245]

实例 3	117.6	115.0	113.4	114.0	102.5	111.6	97.5
实例 4	117.2	110.9	112.9	78.95	79.25	65.1	41.3
	磨耗循环后的 HD 接触角 (度)						
	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000
CE B	74.85	72.3	71.45	66.7	42.65	41.05	39.5
实例 2	76.2	71.15	70.85	69.2	66.6	57.5	40.35
实例 3	75.6	71.3	70.45	69.2	63.7	67.7	55.9
实例 4	71.55	67.6	68.45	48.45	41.2	36.55	15

[0246] 实例5(Ex.5)

[0247] 除非另外说明,根据上述方法(液体沉积),将所有下述样品涂覆于干净的玻璃基底上、固化并且测试。

[0248] 对于实例5,向三个干净的玻璃板(实例5A、5B和5C)基底喷涂用NOVEC7300稀释至20克总重量的2.5克20重量%HFPO衍生的醚硅烷(MW5711)的NOVEC7200溶液。然后将实例5A-5C的涂层玻璃基底在135℃下固化10分钟。

[0249] 冷却30分钟后,向涂层玻璃基底进一步喷涂2.5重量%LEYBOLD HE1600油的NOVEC7300溶液,以提供润滑添加剂表涂层。使样品在135℃下再固化10分钟。老化3天后,清洁涂层玻璃基底,并且进行初始接触角测定。然后以1,000次循环的增量磨擦样品,并且如上所述,每1000次循环的磨耗测试后,进行接触角测量。将5A-5C的结果取平均,并且平均结果总结于表3中。

[0250] 表3

[0251]

实例	磨耗循环后的 H ₂ O 接触角 (度)					
	0	1000	2000	3000	4000	5000
实例 5	116.3	113.9	107.4	106.4	89.1	96.0
	磨耗循环后的 HD 接触角 (度)					
	0	1000	2000	3000	4000	5000

[0252]

实例 5	75.3	69.9	70.2	60.4	63.7	55.8
------	------	------	------	------	------	------