

[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 02822206.7

[51] Int. Cl.

C08G 65/00 (2006.01)

C09D 171/02 (2006.01)

C03C 17/30 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1297586C

[22] 申请日 2002.8.27 [21] 申请号 02822206.7

[30] 优先权

[32] 2001.11.8 [33] US [31] 10/010,144

[86] 国际申请 PCT/US2002/027331 2002.8.27

[87] 国际公布 WO2003/040209 英 2003.5.15

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.8

[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 乔治·G·I·摩尔

鲁道夫·J·达姆斯

弗兰凯斯卡·M·菲斯

吉多·P·皮思恩斯

[56] 参考文献

EP0844265 A 1998.5.27 C08G65/22

JP5-331455 A 1993.12.14 C09K3/18

审查员 苏玉峰

[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 杨青 樊卫民

权利要求书 2 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

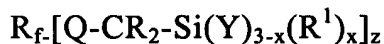
含有氟化物聚醚硅烷缩聚物的涂层组合物及其用途

[57] 摘要

本发明公开含有至少一种氟化物聚醚硅烷化合物和一种或多种非氟化化合物的缩合产物的组合物和它们的反应产物，其中每分子的氟化物聚醚硅烷化合物中具有多氟聚醚部分和至少两个硅烷基-Si(Y)_{3-x}(R¹)_x，其中 R¹ 代表烷基，Y 代表可水解基团，且 x 是 0 或 1；而每分子的非氟化化合物中具有至少两个可水解基团。该组合物给基材提供持久的抗水、抗油和防污性。

1. 一种组合物，其包含在下列化合物的缩合反应基本完成后可获得的反应产物：

5 A. 至少一种下式所示的氟化物聚醚硅烷化合物：



其中 R_f 代表多价全氟聚醚部分， Q 代表有机二价连接基团， R^1 代表 C_1 - C_8 烷基， Y 代表可水解基团， R 代表氢或 1 到 4 个碳原子的烷基，其中 R 基可以是相同的或不同的， z 是 2, 3 或 4，且 x 是 0 或 1；

10 和

B. 一种或多种四烷氧基硅烷。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述组分 (B) 包含下式所示的化合物：



其中 R^2 代表非-可水解基团， M 代表选自 Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn 和 Zn 的元素， p 是 3 或 4，这取决于 M 的化合价， q 是 0, 1 或 2，而 Y^1 代表可水解基团。

20 3. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述反应产物是从所述的组分 (A) 和 (B) 和另外的交联剂 (C) 缩合反应基本完全后可获得的反应产物，其中交联剂 (C) 是选 Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn 和 Zn 的元素 M^1 的化合物，每分子的交联剂 (C) 中还具有能够进行交联反应的至少一个可水解基团和至少一个活性官能团。

25

4. 根据权利要求 1 的组合物，其中多氟聚醚部分包括选自 $-(C_nF_{2n}O)-$ ， $-(CF(Z)O)-$ ， $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ ， $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ ， $-(CF_2CF(Z)O)-$ ，以及它们的组合的全氟化重复单元，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，其均可

30 为线性、支链或环状的，且具有 1 到 9 个碳原子和 0 到 4 个氧原子，

以及其中 n 是 1 到 12 的数字，包括 1 和 12。

5. 根据权利要求 1 的组合物，其中组分 (A) 和组分 (B) 的重量比为 1:1 到 1:20。

5

6. 一种含有 0.01-5 重量%的权利要求 1 的组合物和有机溶剂的涂料组合物。

10

7. 处理基材的方法，包括用权利要求 1 中定义的涂料组合物涂布至少一部分所述基材的表面的步骤。

15

8. 根据权利要求 7 的方法，其中所述基材是玻璃、陶瓷、金属或聚合基材。

9. 根据权利要求 7 的方法，其中所述方法还涉及使涂布基材置于 40-400℃ 的高温下的步骤。

20

含有氟化物聚醚硅烷缩聚物的涂层组合物及其用途

5 本发明涉及一种组合物，其包含至少一种氟化物聚醚硅烷化合物和一种或多种非氟化化合物的缩合反应产物，每分子的所述氟化物聚醚硅烷化合物中具有多氟聚醚部分和至少两个可水解硅烷基，而每分子的所述非氟化化合物中具有至少两个可水解基团。本发明还涉及该组合物的用途，用于给基材提供持久的抗水、抗油和抗污性。

10

过去，已经进行过各种努力以给基材提供抗性。例如，U.S. 4,687,707(=EP-A-0 166 363)描述了一种具有抗污性的低反射率透明材料，其包含一种具有涂层的透明基材，所述涂层包含具有多氟化或全氟化碳链的含氟硅化合物的缩合产物的薄层。

15

WO99/03941 涉及一种涂料，其含有至少一种通式 R_aMZ_b ($a=0$ 至 3 ; $b=1$ 至 4 ; $a+b=3, 4$) 的化合物(A)，与至少一种通式 R'_xMZ_y ($x=0$ 至 3 ; $y=1$ 至 3 ; $x+y=3, 4$) 的化合物(B)的缩聚物，其中 R 是非-可水解的有机基团， M 是选自元素周期表中主族III到V或副族II到IV的元素， Z 是可水解的基团，且至少一个 R' 含有由至少两个原子与 M 分开的全氟聚醚结构，而至少一个 R 与至少一个 R' 是不等同的。组合物用于给基材如多孔聚合物提供疏油性。

20

25

U.S. 5,739,369(=EP-A-0 738 771)涉及一种水溶性表面处理剂，其含有(A)含氟代烷基的烷氧基硅烷和(B)含氨基的烷氧基硅烷以及任选进一步与(C)含烷基的烷氧基硅烷的反应产物。该处理剂用水稀释形成处理玻璃和其它基材的溶液，以赋予其性能如抗水性。

30

US-A-5,919,886 涉及一种对获得弹性体有用的含氟有机硅化合物和含有相同化合物的室温可固化的硅组合物。

U.S. 5,306,758(=EP-A-0 433 070)描述了氟碳基的、可固化、可交联的组合物和由此制备的可用于形成低表面能释放衬垫的涂层。

5 U.S. 5,922,787(=EP-0 797 111)涉及一种含有具全氟聚醚基团的烷氧基硅烷化合物的组合物。该组合物可被用于形成抗污膜。

但是，我们的发现显示，虽然一些之前已知的表面涂层能够提供可接受水平的初始抗性，但由于涂层的磨损经常遭遇抗性的丧失。
10 而且，如果含非氟的组分被额外地用于涂层组合物中，经常要求一步步水解（见如 US5644014），其中在第一步进行非氟化硅烷的预缩合，且仅在随后氟化硅烷化合物可加入。如果进行一步水解，经常出现的相分离，因此导致具有不足抗性的非均匀涂层。

15 因此，期望提供一种涂层组合物，其能够在基材上提供高持久的抗水、抗油和/或抗污性涂层。特别是，期望提供一种耐久性涂层，其中即使在磨损情况下，初始的抗性也可大体上保留。另外，涂层组合物优选地可以以环保的方式施加或使用，且可以以可靠的、方便的和成本划算的方式生产。

20

发明概述

一方面，本发明提供一种组合物，其含有在（A）和（B）基本上完全缩合反应后可获得的反应产物，所述(A)为一种或多种氟化物聚醚硅烷化合物，每分子的氟化物聚醚硅烷中具有多氟聚醚部分和至少
25 两个硅烷基-Si(Y)_{3-x}(R¹)_x，其中 R¹ 代表烷基，Y 代表可水解基团，且 x 是 0 或 1，而（B）为基本量的一种或多种选自 Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn 和 Zn 的元素 M 的非氟化化合物，且每非氟化化合物分子中有至少两个可水解基团。术语“基本上完全缩合反应”是指反应或者是完全的，或者混合物中有至少 80%，优选至少 90%的可水解基团已经消失。
30 反应的完成可通过使用红外光谱法和 C¹³-NMR 来监控。

另一方面，本发明提供一种制备这种缩合产物的方法。又一方面，本发明还提供一种处理基材的方法，包括将上述定义的组合物施加到基材上的步骤。氟化物的组合物可用于处理基材，且能够赋予这种基

5 材以抗水、抗油性和/或提供对它们的抗污性。

该组合物通常在低浓度下应用就有效，且具有好的耐久性。该组合物在使基材如陶瓷制品、金属、聚合物基材和玻璃具有抗水性和/或抗油性方面特别有用。

10

在一实施方案中，均一的反应产物混合物可通过在试剂水 and 非必需的催化剂的存在下，将组分简单地混合在适合的溶剂中而获得。不需要两步反应；其中在第一步形成化合物（B）的预缩合物，而在第二步将氟化物聚醚乙硅烷（A）加入。因此，本发明的反应产物可以

15 容易的可靠的方法加以生产。

与本发明有关的术语“均一混合物”是指组合物在室温下可稳定至少 24 小时，优选 1 个月。一些混浊可能出现，但基本上没有沉淀或相分离出现。

20

与本发明有关的术语“可水解基团”是指一种基团，其或者能在适当条件下直接进行缩合反应；或者能够在适当条件下水解而生成一种化合物，该化合物能够进行缩合反应。适当条件包括任选在缩合催化剂的存在下，酸或碱的水性条件。

25

因此，用于本发明的术语“非-可水解基团”是指既不能在合适条件下直接进行缩合反应，又不能在上面所列的水解可水解基团的条件下水解的基团。

30

这里所用的化合物的术语“基本量”是指大于该化合物促进某种

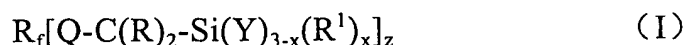
反应（例如：缩合反应）所必需的催化量的化合物的量。因此，含有化合物的基本量的组合物通常允许该化合物作为反应物以使最终产物由至少部分该化合物而形成。

5 发明详述

组分（A）含有至少一种氟化物聚醚硅烷化合物，每分子的氟化物聚醚硅烷中具有多氟聚醚部分和至少两个硅烷基 $-\text{Si}(\text{Y})_{3-x}(\text{R}^1)_x$ ，其中 R^1 代表烷基（例如 $\text{C}_1\text{-C}_8$ ，优选 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 的伯或仲烷基），Y 代表可水解基团，且 x 是 0 或 1。

10

优选地，组分（A）是式（I）的氟化物聚醚硅烷化合物



15

其中 R_f 代表多价多氟聚醚部分，Q 代表有机二价连接基团， R^1 代表烷基（优选含有 1 到 8，更优选含有 1 到 4 个碳原子），Y 代表可水解基团；R 代表氢或 1 到 4 个碳原子的烷基，且 R 基可以是相同的或不同的，x 是 0 或 1，且 z 是 2，3 或 4。优选地两个 R 都是氢。

20

可水解基团 Y 可以是相同或不同的，且通常能够在适当的条件下水解，例如在酸或碱的水性条件下，以使氟化物硅烷化合物可接着进行缩合反应。优选地，在水解时可水解基团生成能够进行缩合反应的基团，如硅烷醇基团。

25

可水解基团的例子包括卤素基团，如氯、溴、碘或氟，烷氧基基团-OR'（其中 R' 代表低级烷基，优选含有 1 到 6，更优选 1 到 4 个碳原子，且其可以任选地被一个或多个卤素原子取代），酰氧基 $-\text{O}(\text{CO})\text{-R}''$ （其中 R'' 代表低级烷基，优选含有 1 到 6，更优选含有 1 到 4 个碳原子，且其可以任选地被一个或多个卤素原子取代），芳氧基-OR'''（其中 R''' 代表芳基部分，优选地含有 6 到 12，更优选地含

30

有 6 到 10 个碳原子，且其可以任选地被一个或多个独立地选自卤素和 C_1 - C_4 烷基的取代基取代，所述 C_1 - C_4 烷基也可以任选地被一个或多个卤素原子取代）。在上式中， R' ， R'' ，和 R''' 可包括支链结构。

5 适合的可水解基团还包括式： $-O-A-R^3$ 的聚氧化烯基，

其中 A 是具有式 $(CHR^4-CH_2O-)_q$ 的二价亲水基(a)，

式中 q 是具有 1 到 40，优选 2 到 10 的数字， R^4 是氢或甲基，且至少 70% 的 R^4 是氢，而 R^3 独立地是氢或具有 1 到 4 个碳原子的低级烷基，如在 U.S. 专利 No.5,274,159 中公开的，这里引入作为参考。

10

可水解基团的具体例子包括甲氧基、乙氧基和丙氧基，氯和乙酰氧基。特别优选的可水解基团包括 C_1 - C_4 烷氧基，如甲氧基和乙氧基。

15

上式(I)中的二价多氟聚醚基 R_f ，其代表氟化聚醚硅烷，可包括线性、支链和/或环状结构，可以是饱和或不饱和的，且含有一个或多个悬垂的(caternary)氧原子（即：一个或多个不相邻的 $-CF_2-$ 基可被 O- 基代替）。 R_f 优选地是全氟化的基团（即，所有的 C-H 键被 C-F 键所替代）。更优选地，它包括选自基团 $-(C_nF_{2n}O)-$ ， $-(CF(Z)O)-$ ， $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ ， $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ ， $-(CF_2CF(Z)O)-$ 及其组合的全氟化重复单元，其中重复单元通常可以是无规的、嵌段的或交替排列的，且任选可包括 $-(C_nF_{2n})-$ 和 $-(CF(Z))-$ 单元，而其中 n 为 1 到 12（含），优选 1 到 4（含）。 R_f 也可以包含环状的全氟基团，如环状- C_6F_{10} -基。

20

25

在这些重复单元中，Z 是全氟烷基、含氧全氟烷基、全氟烷氧基或氧取代的全氟烷氧基，所有这些可以是线性的、支链的或环状的，且优选具有约 1 到约 9 个碳原子和 0 到约 4 个氧原子。含由这些重复单元构成的聚合部分的多氟聚醚的例子在 U.S 专利 No.5,306,758(Pellerite)中公开。

30

在一实施方案中，二价全氟聚醚基团的近似平均结构包括-

5 $\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2-$, 其中 m 的平均值是 0 至约 50, p 的平均值是 0 至约 50, 但条件是 m 和 p 不能同时为 0, $-\text{CF}(\text{CF}_3)-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_p\text{O}-\text{R}_f'-\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)-$, $-\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2-$, 和 $-(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_p(\text{CF}_2)_3-$, 其中 R_f' 是二价的, 含有一个或多个碳原子和任选悬垂的 O 或 N 的全氟亚烷基。在这些近似平均结构中 m 和 p 的值可改变。优选地, m 的平均值在约 1 至约 50 的范围内, p 的平均值在约 3 至约 40 的范围内。由于这些是聚合材料, 这种化合物在合成时以混合物存在, 适合于使用。重复单元通常可以以无规的、嵌段的或交替的排列方式放置。

10

由于是合成的, 这些结构一般包括聚合单元的混合物。该近似平均结构是结构混合物的近似平均。另外, 全氟化重复单元的分布可以是有规则的或无规则的。

15

二价连接基团 Q 可以是相同或不同的, 可以包括线性、支链或环状结构, 可以是饱和的或不饱和的, 并优选地含有 1 到 15 个原子。基团 Q 可含有一种或多种杂原子 (如氧、氮或硫) 和/或一种或多种官能团 (如羰基、酰胺、氨基甲酸酯或氨基磺酰)。它也可由一种或多种卤素原子取代 (优选为氟原子), 虽然这不太合适, 因为可能导致化合物的不稳定。二价连接基团 Q 优选基本上对水解是稳定的。

20

例如, Q 可以是一般包括 1 到 15 个碳原子的饱和或不饱和烃。优选地, Q 是优选含 1 到 10 个碳原子, 和任选含 1 到 4 个杂原子和/或 1 到 4 个官能团, 且更优选含有至少一个官能团的线性烃基。

25

合适的连接基团 Q 包括除共价键之外的下列结构。对于这个表而言, 每个 k 独立地为 0 到约 20 的整数, k' 独立地为 0 到 20, 优选 2 到 12, 更优选 2 到 6 的整数, R_1' 是氢、苯基, 或 1 至约 4 个碳原子的烷基, 且 R_2' 是 1 至约 20 个碳原子的烷基。

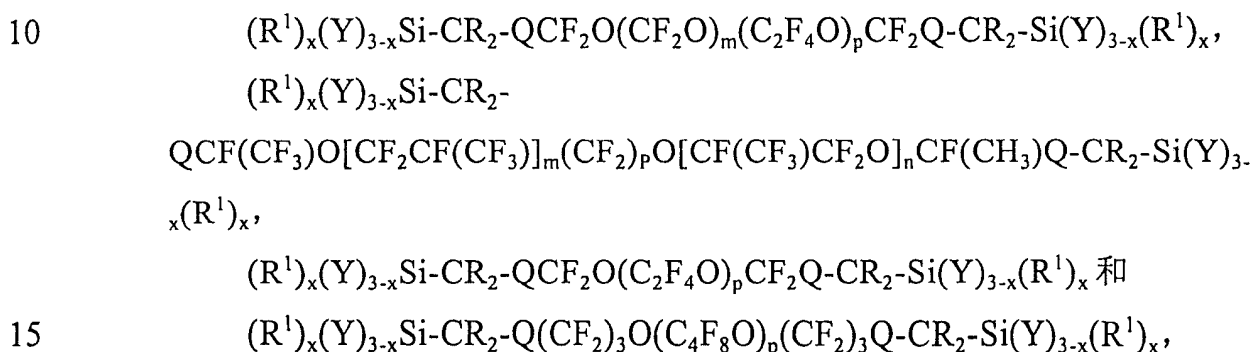
30

$-\text{SO}_2\text{NH}_1'(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$	$-\text{CONR}_1'(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_2')\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{C}-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$	$-(\text{CH}_2)_k\text{SC}(\text{O})-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$	$-(\text{CH}_2)_k\text{S}(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$	$-(\text{CH}_2)_k\text{S}(\text{CH}_2)_k\text{OC}(\text{O})-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2\text{NR}_1'(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$	$-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2-$
$-\text{SO}_2\text{NR}_1'(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$	$-\text{SO}_2\text{NR}_1'(\text{CH}_2)_k-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$	$-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2\text{NR}_1'(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$	$-\text{CONR}_1'(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{S}(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_2')\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$
$-\text{SO}_2\text{NR}_1'(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$	$-(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$
$-\text{OC}(\text{O})\text{NR}'(\text{CH}_2)_k-$	$-(\text{CH}_2)_k\text{NR}_1'-$
$-\text{C}_k\text{H}_{2k}-\text{OC}(\text{O})\text{NH}-$	$-\text{C}_k\text{H}_{2k}-\text{NR}_1'\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_{k'}-$
$-(\text{CH}_2)_k\text{NR}_1'\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{k'}-$, 和	$-(\text{CH}_2)_k-$

优选的连接基团 Q 是 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_2-$ 和 $-\text{OC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_2-$ 。

方便地, 所使用的式 I 化合物通常具有至少约 650, 优选至少约 1000 的平均分子量。应当理解的是, 就式 I 的描述而论, 组合物包括化合物的混合物和因此分子量的混合物。

优选的氟化乙硅烷的例子包括, 但不限于, 下列的近似平均结构:



优选地，在每个氟化聚醚硅烷中，Q 含有氮原子。更优选地，每个分子的氟化聚醚硅烷中至少有一个 $Q-CR_2-Si(Y)_{3-x}(R^1)_x$ 基团为 $-C(O)NH(CH_2)_3Si(OR)_3$ 或 $-OC(O)NH(CH_2)_3Si(OR)_3$ （其中 R 是甲基、乙基、聚乙烯氧基或它们的混合物）。

5

式(I)的化合物可用标准方法合成。例如，可商业获得的或容易合成的全氟聚醚酯（或它们的官能衍生物）可与官能化的烷氧基硅烷，如根据 US-A-3,810,874（Mitsch 等）的 3-氨丙基烷氧基硅烷结合。应当理解的是，除了酯之外的官能团可以同等方便地用于将硅烷基掺入到全氟聚醚中。

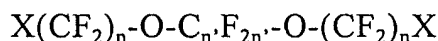
10

根据本发明的一个具体的实施方案，这种全氟聚醚二酯可通过烃聚醚二酯的直接氟化作用而制备。直接氟化作用涉及将烃聚醚二酯与 F_2 接触。因此，烃聚醚二酯上的氢原子被氟原子替代，由此通常生成相应的全氟聚醚二酯。直接氟化作用的方法被，例如 US 专利 Nos. 5,578,278 和 5,658,962 所公开，这里引入作为参考。

15

适合的用于制备氟化物聚醚硅烷的中间体的例子可由通式 R_f-X_z 表示，其中 R_f 是之前对式 I 所定义，且 z 是 2, 3 或 4。特别有用的中间体可用下列通式表示：

20



其中 n 为 1 到 6，且优选在 1 到 3 的范围内； n' 为 5 到 12，且优选在 5 到 7 的范围内，X 选自： $-COOH$ ， $-COOM_{1/v}$ ， $-COONH_4$ ， $-COOR$ ， $-CH_2OH$ ， $-COF$ ， $-COCl$ ， $-COR$ ， $CONR'R'$ ， $-CH_2NH_2$ ， $-CH_2NCO$ ， $-CN$ ， $-CH_2OSO_2R$ ， $-CH_2OCOR$ ， $-OC(O)CH_3$ ， $-CH_2OCOCR'=CH_2$ ， $-CONH(CH_2)_mSi(OR)_3$ 和 $-CH_2O(CH_2)_mSi(OR)_3$ ；

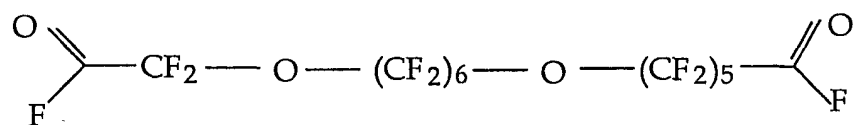
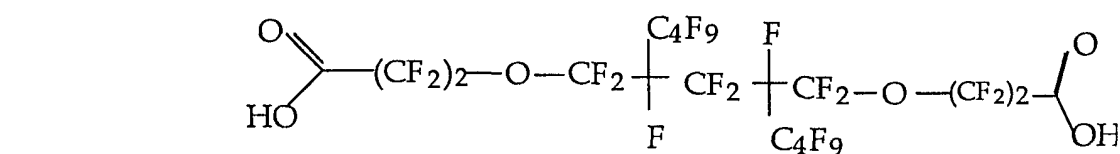
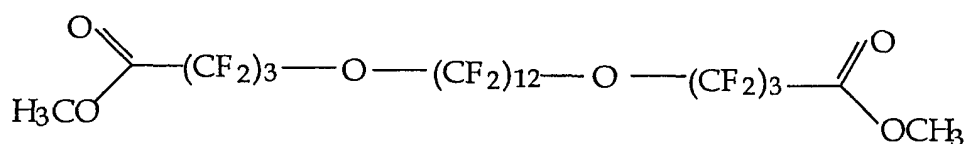
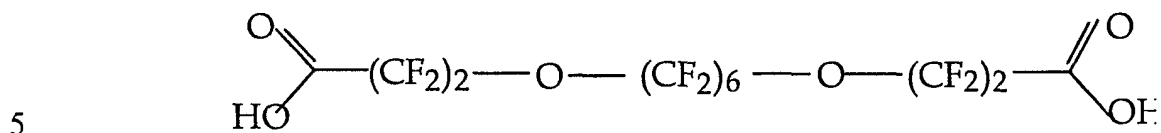
25

其中 M 是具有 1 到 4 的化合价“v”的金属原子，每个 R 独立地选自具有 1 到 14 个碳原子的烷基、具有 1 到 14 个碳原子的氟烷基、具有 6 到 10 个环碳原子的芳基和具有 1 到 14 个碳原子的含杂原子的基团，且 m 是 1 到 11 的整数； R' 独立地是 H 或 R，条件是 R' 不是氟

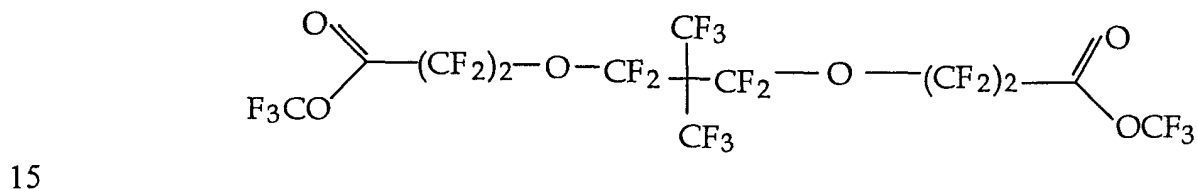
30

烷基。

具体的结构可列举的有：



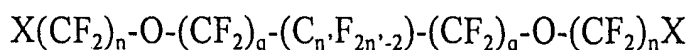
和



就上述新型的结构而言，应理解的是，那些所述的也可由其它官能团所取代。例如， $-\text{CO}_2\text{H}$ 官能团可以被前面描述的 $-\text{COOM}_{1/4}$ ， $-\text{COONH}_4$ ， $-\text{COOR}$ ， $-\text{CH}_2\text{OH}$ ， $-\text{COF}$ ， $-\text{COCl}$ ， $-\text{COR}$ ， $\text{CONR}'\text{R}'$ ， $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ， $-\text{CH}_2\text{NCO}$ ， $-\text{CN}$ ， $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}$ ， $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ ， $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2\text{OCOCR}'=\text{CH}_2$ ， $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ 所取代。

20

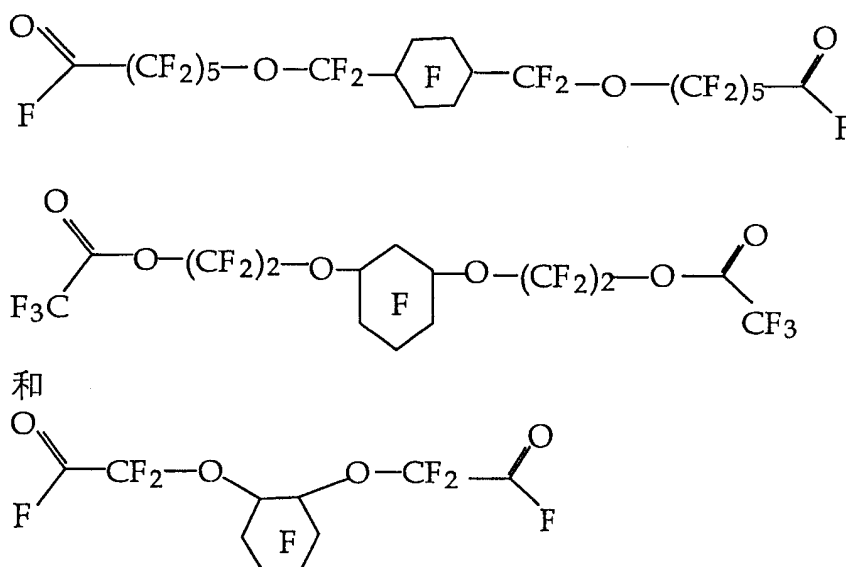
另一个实施方案是含有下式化合物的组合物：



25 其中 n 为 1 到 6，优选在 1 到 3 的范围内； $\text{C}_n\text{F}_{2n-2}$ 代表一环状亚

烷基部分，其中 n' 为 5 到 12，优选在 6 到 8 的范围内，X 选自 $-\text{COOH}$ ， $-\text{COOM}_{1/v}$ ， $-\text{COONH}_4$ ， $-\text{COOR}$ ， $-\text{CH}_2\text{OH}$ ， $-\text{COF}$ ， $-\text{COCl}$ ， $-\text{COR}'$ ， $\text{CONR}'\text{R}'$ ， $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ， $-\text{CH}_2\text{NCO}$ ， $-\text{CN}$ ， $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}$ ， $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ ， $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2\text{OCOCR}'=\text{CH}_2$ ， $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ ， $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ ；其中 M 是具有 1 到 4 化合价 “v” 的金属原子，每个 R 独立地选自具有 1 到 14 个碳原子的烷基、具有 1 到 14 个碳原子的氟烷基、具有 6 到 10 个环碳原子的芳基和具有 1 到 14 个碳原子的含杂原子的基团，q 是 0 或 1，且 m 是 1 到 11 的整数；R' 独立地是 H 或 R，但须 R' 不是氟烷基。

具体的含全氟化环状亚烷基的结构可列举的有：



在替代方法中，全氟聚醚二醇可以和官能化的烷氧基硅烷，如 3-三甲氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯反应。这种方法的修饰在实施例中描述。这种材料可以需要也可以不需要在用于处理组合物之前加以提纯。

在本发明中，可以使用化合物 (A) 和/或 (B) 的混合物。

用于本发明的组分 (B) 包含一种或多种选自 Si, Ti, Zr, B, Al, Ge,

V, Pb, Sn 和 Zn 的元素 M 的非氟化化合物, 且每分子的非氟化化合物中具有至少两个可水解基团。优选地, 可水解基团被直接键合到元素 M 上。

5 在本发明的一个实施方案中, 组分 (B) 含有式 (II) 的化合物:



其中 R^2 代表非-可水解基团, M 代表选自 Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn 和 Zn 的化合价 $p+q$ 的元素, 依赖 M 的化合价, q 是 0, 1 或 2, 而 Y^1 代表可水解基团。

10

存在于组分 (B) 中的可水解基团可以是相同的或不同的, 且通常能够在适当条件下, 如在酸或碱水性条件下水解, 以使组分 (B) 可进行缩合反应。优选地, 在水解时可水解的基团产生能够进行缩合反应的基团, 如羟基。

15

典型的或优选的可水解基团包括对组分 (A) 所描述的那些。优选地, 组分 (B) 包括四-, 三-, 或二烷氧基 (优选含有 1 到 4 个碳原子) 化合物。

20

非-可水解基团 R^2 可以是相同的或不同的, 且通常不能在上面所列的条件下水解。例如, 非-可水解基团 R^2 可独立地选自烷基, 如 C_1 - C_{30} 烷基, 其可以是直链或支链, 且可包括一个或多个脂族的环烃结构; C_6 - C_{30} 芳基 (任选被一种或多种选自卤素和 C_1 - C_4 烷基的取代基所取代); 或 C_7 - C_{30} 芳烷基。

25

在一实施方案中, 非-可水解基团 R^2 独立地选自烷基, 如 C_1 - C_{30} 烷基和 C_6 - C_{20} 芳基 (任选被一种或多种选自卤素和 C_1 - C_4 烷基的取代基所取代)。

30

优选的组分 (B) 包括那些 M 是 Ti, Zr, Si 和 Al 的化合物。组分

5 (B)的代表性例子包括四甲氧基硅烷, 四乙氧基硅烷, 甲基三乙氧基硅烷, 二甲基二乙氧基硅烷, 十八烷基三乙氧基硅烷, 甲基三氯硅烷, 四甲基原钛酸酯, 四乙基原钛酸酯, 四-异-丙基原钛酸酯, 四-正-丙基原钛酸酯, 四乙基锆酸酯, 四-异-丙基锆酸酯, 四-正-丙基锆酸酯等等。更优选的化合物包括 Si, Ti 和 Zr 的 C₁-C₄ 烷氧基衍生物。特别优选的化合物 (B) 包括四乙氧基硅烷。单一的化合物或化合物 (B) 的混合物均可使用。

10 任选地, 为了进一步增加涂层的耐久性, 组合物可包括一种或多种交联剂 (C)。组分 (C) 可从组分 (A) 和 (B) 中具有额外官能度的化合物中选择。例如, 组分 (C) 可包含选自 Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn 和 Zn 的元素 M¹ 的化合物, 每分子的化合物中具有至少一个可水解基团和至少一个反应官能团 (其能够进行交联反应)。优选地, 所述至少一个可水解基团是直接键合到元素 M¹ 上的。

15 适合的和优选的可水解基团包括那些在组分 (A) 中指出的基团。如果组分 (C) 包括多于一个可水解基团, 它们可以是相同的或不同的。特别优选的可水解基团选自 C₁-C₄ 烷氧基, 如甲氧基、乙氧基、异-和 (优选地) 正-丙氧基, 或异-和 (优选地) 正-丁氧基。

20 反应性的官能团是能够参与交联反应从而进一步给缩聚产物提供交联官能度的基团, 所述缩聚产物可从组分 (A)、(B) 和 (C) 获得。交联反应可能涉及如照射、加热或其组合。如果组分 (C) 包括多于一个的反应性官能团, 这些基团可以是相同的或不同的。其中, 25 可自由基聚合基团, 如乙烯基、丙烯酸基或甲基丙烯酸基, 是特别优选的反应性官能团。

优选的交联剂可由式 (IV) 表示:



30 其中, L 代表可通过缩合或加成反应的活性官能团如氨基、环氧

基、硫醇或酸酐基，或通过自由基聚合作用反应的活性官能团；且
Q, Y 和 R^1 如式I所描述的，且 x 是 0, 1 或 2。

5 对于式 V，优选 Q 是亚烷基（优选地含有 1 到 10，更优选地含有 1 到 6 个碳原子），亚芳基（优选地含有 6 到 20 个碳原子，其可被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、卤原子或它们的混合物取代），式 $(-O-R-)_n$ 的氧化烯基，其中 R 独立地选自二价直链或支链的低级烷基（优选地含有 1 到 6 个碳原子）且 n 是 1 到 20 的整数。

10 对于式IV，优选 R^1 独立地代表烷基，优选 C_1 - C_8 的烷基（如甲基、乙基或丙基）或含有环烃结构的 C_1 - C_8 的烷基（如环烷基，如环己基或环戊基），芳基（优选地含有 6 到 20 个碳原子，其可任选地被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、卤素或它们的混合物所取代，如苯基），烷芳基（优选地含有 7 到 12 个碳原子）或芳烷基（优选地含有 7 到 12 个
15 碳原子）。

对于式IV，Y 是可水解基团。适合的和优选的可水解基团的例子包括那些在式I的组分（A）中指出的基团。特别优选的水解基团包括烷氧基（优选地含有 1 到 4 个碳原子），如甲氧基和乙氧基。

20 根据式（IV）的特别优选的活性化合物，其中活性官能团 L 是一种通过加成或缩合反应所反应的官能团，包括环氧丙基三甲氧基硅烷，双（3-氨丙基三甲氧基甲硅烷基）胺和氨丙基三甲氧基硅烷。

25 此外，L 可以是一种活性官能团，为自由基可聚合基团，通常含有能进行自由基聚合反应的乙烯化不饱和基团。适合的自由基可聚合基团 L 包括，例如，源于乙烯基醚、乙烯基酯、烯丙基酯、乙烯基酮、苯乙烯、乙烯酰胺、丙烯酰胺、马来酸酯、富马酸酯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的部分。其中， α 、 β 不饱和酸的酯和酰胺如丙烯酸酯和
30 甲基丙烯酸酯是优选的。

当 L 是自由基可聚合基团时,有机二价连接基团 Q 含有 1 到约 20, 优选 1 到 10 的碳原子。Q 可任选地含有含氧、含氮或含硫基团或其组合。适合的连接基团 Q 的例子包括直链、支链或环状亚烷基(优选含有 2 到 20 个碳原子), 亚芳基(优选含有 6 到 20 个碳原子), 亚芳烷基(优选地含有 7 到 20 个碳原子), 氧化烯基, 羰基氧化烯基, 氧羰基氧化烯基, 羧基酰胺基亚烷基, 亚尿烷基亚烷基, 1,3-亚脲基亚烷基以及它们的组合。

10 优选的式IV的连接基团 Q 选自亚烷基(优选地含有 2 到 20 个, 更优选地含有 2 到 10 个碳原子), 氧化烯基(优选地含有 2 到 20 个碳原子和 1 到 10 个氧原子)和羰基氧化烯基(优选地含有 3 到 20 个碳原子)。

15 根据式(IV)化合物的例子,其中 L 是自由基可聚合基团,其包括乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷和烷氧基硅烷官能化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,如甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷。

20 这种活性官能团,优选为活性不饱和基团,在相应缩聚物中的存在是有益的,优点在于组合物涂布到基材上之后,可进行两倍的固化,即:通过自由基聚合作用的不饱和有机自由基的热或光化学诱导的连接和缩聚作用的热填充(如:通过从 M-OH 基团中去除水仍存在)。在使用不饱和化合物的情况下,一般应存在额外的催化剂,用于将施
25 加到适当的基材上的涂层组合物以热和/或光化学诱导固化。特别优选的是光聚合作用的引发剂的添加。这种引发剂可从商业上获得,且包括如 Irgacure®184(1-羟基环己基苯基酮), Irgacure®500(1-羟基环己基苯基酮,苯酮),和其它可从 Ciba-Geigy 获得的 Irgacure®型光引发剂;可从 Merck 获得的 Darocur®型光引发剂,苯酮等等。

30

任选使用的热引发剂的例子是本领域技术人员所公知的，且其中包括二酰基过氧化物、过氧化碳酸氢盐、烷基过酸酯、二烷基过氧化物、过缩酮、酮过氧化物和烷基氢过氧化物形式的有机过氧化物。这种热引发剂的具体例子是二苯甲酰基过氧化物、叔丁基过苯甲酸盐和偶氮二异丁腈。这些引发剂以本领域技术人员公知的量加入涂层组合物中。通常，引发剂以基于交联剂量的 0.1%-2%（重量）的量加入。

组合物还可以含有使涂层具有额外的特性，如杀菌剂性能的添加剂。例子包括 $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$ 。但是，为了不相反地影响组合物的抗水性能，离子添加剂的添加量保持在约 10%（重量）以下是优选的。

包含在本发明组合物中的反应产物可通过使组分（A）、（B）和任选的（C）反应获得。一般而言，反应产物是缩聚产物。合适的反应步骤包含至少部分缩合。

通过优选在室温下，在有足够的水以使可水解基团实现水解下，将出发组分混合在有机溶剂中可方便地进行缩聚反应。优选地，水量在总组合物重量的 0.1%-20%（重量）之间，更优选地，在 1%-10%（重量）之间。除水外，有机或无机酸或碱应优选地使用。

优选地，在反应产物制备中，组分（A）和组分（B）的重量比是 1:1 到 1:20，特别优选地为 1:1 到 1:10。制备反应产物的组合物含有基本量的组分（B），即多于催化量的量。通常，组分（B）含有基于所使用的组分总重量的大于 10%（重量），优选地大于 25%（重量）。在一特别优选的实施方案中，组分（B）含有基于所使用的组分总重量的大于 50%（重量）。组分（C）可以基于所使用的组分总重量的 0-50%（重量），优选 0-35%（重量）的量使用。

由于组分 A 和组分 B（任选和 C）反应的优点遍布到组合物的

很宽范围，尽管包含在反应产物生产中的氟化物聚醚硅烷（组分 A）的浓度相对较低，涂层获得了良好的初始抗性。因此，本发明优选的组合物含有 5-20%（重量）相对昂贵的氟硅烷，使本发明的组合物比其它氟化的涂层具有经济上的优越性。另外，从 5-20wt.% 组分 A 获得的组合物在保持涂层表面磨损后的抗性方面具有十分令人惊奇的耐久性。

在水和非必需的酸或碱催化剂的存在下，将组分混合在溶剂中可获得均匀的反应混合物。特别是，不需要两步反应，所述两步反应是化合物（B）的预缩合物在第一步形成，而氟化物聚醚乙硅烷在第二步加入。通过混合，获得基本上无相分离出现的均匀混合物。

有机酸催化剂包括乙酸、柠檬酸、甲酸、三氟甲磺基磺酸(triflic acid)、全氟丁酸等等。无机酸的例子包括硫酸、盐酸等等。有用的碱催化剂的例子包括氢氧化钠、氢氧化钾和三乙胺。酸或碱催化剂通常以组合物总重量的约 0.01%-10% 的量，更优选地 0.05%-5% 的量使用。

本发明的组合物可包括一种或多种有机溶剂。有机溶剂或有机溶剂的混合物必须能够溶解化合物（A），（B）和非必需的（C）的混合物和反应后形成的氟化缩聚物。优选地，所使用的有机溶剂或有机溶剂的混合物能够溶解至少 0.01% 的氟化物缩聚物。此外，溶剂或溶剂混合物优选地对水具有至少 0.1%，优选 1%（重量）的溶解度，和对酸或碱催化剂至少 0.01%，优选 0.1%（重量）的溶解度。如果有机溶剂或有机溶剂的混合物不能满足这些标准，或许不可能获得氟化缩聚物、溶剂、水和催化剂的均匀混合物。

适合的有机溶剂或溶剂混合物可选自脂肪醇（优选地含有 1 到 6 个碳原子），如甲醇、乙醇、异丙醇；酮如丙酮或丁酮；酯如乙酸乙酯、甲酸甲酯和醚如乙醚。特别优选的溶剂包括乙醇和丙酮。

为了增强起始化合物和/或氟化物缩聚物的溶解度，氟化溶剂可以和有机溶剂结合使用。这种氟化溶剂通常不适合单独使用，因为它们一般不能满足水和酸或碱的溶解度的要求，除非它们另外含有亲水基团如 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 。

5

氟化溶剂的例子包括氟化烃，如可从 3M 获得的全氟己烷或全氟辛烷；部分氟化的烃，如可从 Solvay 获得的五氟丁烷或可从 DuPont 获得的 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ ；氢氟醚，如可从 3M 获得的甲基全氟丁醚或乙基全氟丁醚。这些材料和有机溶剂的各种不同的混合物均可使用。

10

还应被本领域技术人员所理解的是，制备本发明的氟化物缩聚物产生了化合物的混合物。一种缩合顺序由 Arkles(CHEMTECH (1977), v.7 pp 766-78)描述。

15

含有本发明的氟化缩聚物的组合物通常以使涂层具有抗水和抗油性的有效量施加到基材上。这种涂层可以是超薄的，如 1 到 50 个分子层，虽然实际中有用的涂层可能较厚。

20

可以用本发明的氟化多缩聚物混合物以特别有效的方法处理的适合的基材包括优选地具有能和氟化多缩聚物反应的基团的硬表面基材。特别优选的基材包括陶瓷、玻璃、金属、天然和人造的石头、聚合材料（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、聚酯、聚乙烯对苯二酸酯）、油漆（如那些丙烯酸树脂）、粉末涂层（诸如聚氨酯或杂合粉末涂层）、和木材。各种物品可用本发明的氟化物溶液有效地处理以使其上具有抗水、抗油涂层。实施例包括陶瓷瓷砖、浴缸或马桶、玻璃展板、建筑玻璃、车辆各种部件（如镜子或风挡玻璃）、以及玻璃、和陶瓷或釉质陶瓷材料。

25

30

基材的处理结果导致了由于处理表面的抗水、抗油性能，使处理表面较少保持土且更容易清洁。由于可通过本发明的组合物获得处理表面的高度耐久性，任凭连续的暴露或使用和重复清洗，这些期望的性能均可保持。

5

为了使基材有效处理，氟化物缩聚物优选地以上面公开的溶剂组合物的形式被施加到基材上。涂布在基材上的氟化物缩聚物的量通常是足以生成具有抗水和抗油性的涂层的量，这种涂层在干燥和固化后测量，在 20℃ 时与蒸馏水有至少 80° 的接触角，且与正十六烷有至少 40° 的接触角。

10

优选地，基材在施加本发明的组合物之前应清洁以保持最佳的性能，特别是耐久性。更确切地说，待涂布的基材的表面在涂布前应基本上无有机污染物。清洁的技术以基材的类型为依据，且包括如用有机溶剂如丙酮或乙醇的溶剂冲洗的步骤。

15

涂层组合物一般是相对稀释的溶液，含有氟化物缩聚物重量的 0.01%-5%，更优选地，含有氟化物缩聚物重量的 0.03%-3%，而最优选地，含有氟化物缩聚物重量的 0.05%-2%。根据一优选的实施方案，施加到基材上的组合物通过向浓缩物中加入有机溶剂或溶剂混合物使之稀释而制备，所述浓缩物含有至少 25% 重量的氟化物缩聚物的有机溶剂。

20

各种各样的涂布方法均可用于施用本发明的组合物，如刷、喷、浸、滚、涂等等。优选的用于施用本发明的氟化物缩聚物的涂布方法包括喷涂应用。待涂布的基材一般在室温下（通常约 20℃ 到约 25℃）与处理组合物接触。此外，混合物可被施加到在例如 60℃ 到 150℃ 之间的温度预热的基材上。这对于工业生产是特别有价值的，其中例如瓷砖可以在生产线的末端在烤炉烘烤后立即处理。施用后，处理基材可以在环境温度或升温下，如在 40℃ 到 300℃，干燥和固化一段足以

30

干燥和固化的时间。或者，除热处理外，涂层组合物可以依靠引发剂各自的类型和存在形式，通过照射（如通过紫外线，激光等）以本身已知的方式固化。方法可能也要求抛光步骤以去除过量的材料。

5 优选地，基材上所获得的涂层通常在 40 到 300℃的高温下固化。这个固化步骤可在应用过程的开始（将组合物施加到热的基材上）或结束时进行。在一替代方法中，涂层可通过式（IV）所示材料的光化学活化作用固化。

10 下列实施例进一步详细说明本发明，但并没有在此限制本发明的意图。除非另外指出，所有的比例均为重量比。

1. 氟化聚醚乙硅烷的合成

A. 氟化聚醚乙硅烷 FES-1:

15 FES-1 通过全氟聚醚二酯 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{9-11}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{9-11}\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ （具有约 2000 的平均分子量）（可以商品名 Fomblin™ Z-DEAL 从意大利的 Ausimont 商购）和 3-氨丙基三甲氧基硅烷（如 US 3,810,874(Mitsch 等), 表 1, 第 6 行所教导, 可从 Aldrich Co., Milwaukee, WI 获得）的反应而制备。该放热反应仅仅通过将原材料混合，就可
20 在室温下很容易地进行。反应的进行通过红外分析加以监控。

B. 六氟环氧丙烷 二氨基甲酸酯乙硅烷 FES-2:

FES-2 通过全氟聚醚二醇

25 $(\text{HOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ （具有约 1300 的平均分子量； $x+y$ 为约 6-7）和 2 当量的 3-三甲氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯的乙酸乙酯在二丁基锡二月桂酸酯的存在下，在氮气气氛下 80℃中经 16 小时反应而制备。在反应结束后，如通过 IR-分析所指示，乙酸乙酯被蒸发掉。

30 C. FES-3 的制备:

FES-3 通过 Fomblin Z-DEAL 和 2 当量的双(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)胺(可从 Aldrich, Milwaukee, WI 获得, 如 US 专利 No. 3,810,874 所述) 反应而制备。反应在氮气气氛下, 于 80°C 进行 6 小时。反应的进行通过 IR 分析加以监控。

5

D. FES-4 的制备:

FES-4 通过 HFPO-低聚物和式 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_{20}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_{20})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ (n 约为 5) 的混合物, 与 1 当量的双(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)胺(可从 Aldrich, Milwaukee, WI 获得, 如 US 专利 No. 3,810,874 所述) 反应而制备。反应在氮气气氛下, 于 80°C 进行 6 小时。反应的进行通过气相色谱分析加以监控。

10

2. 氟化物缩聚物 FESG-1 的合成

表 1 给出的几种氟化物缩聚物的制备方法与 FESG-1 的合成相似:

15

在一装配了冷凝器、搅拌器和温度计的 250ml 三颈瓶中, 放入 10g FES-1, 10g TEOS (四乙氧基硅烷; 可从 Aldrich Co., Milwaukee, WI 获得), 20g 乙醇, 2.0g DI-H₂O 和 1.0g 醋酸。清澈的混合物在室温下搅拌 16 小时。在溶剂蒸发后, 用红外和 C¹³-NMR 分析测定烷氧基硅烷基团的转化率。转化率约 96%。然后将轻微模糊的反应混合物稀释成 0.1% 氟化物固体的乙醇。

20

氟化物缩聚物 FESG-5 和 FESG-8 的制备以上面所示相似的方式进行, 除了 0.1g 的 DI-H₂O 代替 2.0g 的 DI-H₂O 加入之外。

25

30

表 1:
氟化物缩聚物的组成

FESG	化合物	重量比
FESG-1	FES-1/TEOS	1/1
FESG-2	FES-1/TEOS/十八烷基三甲氧基硅烷	2/2/1
FESG-3	FES-1/TEOS/氨丙基三甲氧基硅烷	2/2/1
FESG-4	FES-1/TEOS/C ₁₈ H ₃₇ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ CH	10/10/1
FESG-5	FES-1/四乙氧基锆酸酯	1/1
FESG-6	FES-1/TEOS/氨丙基三甲氧基硅烷	1/1/1
FESG-7	FES-1/TEOS	1/10
FESG-8	FES-1/四异丙氧基钛酸酯	1/1
FESG-9	FES-2/TEOS	1/1
FESG-10	FES-2/TEOS/环氧丙基三甲氧基硅烷	2/2/1
FESG-11	FES-3/TEOS	1/1
FESG-12	FES-4/TEOS	1/1

基材

- 5 根据本发明的氟化物缩聚物混合物在下面给出的各种基材上试验。

基材	供应商
白色釉质墙砖	Villeroy 和 Boch, 德国
聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)片	NUDEC, 西班牙
油布	Forbo-Krommerie, 荷兰
釉面盘	ROCA, 西班牙
环氧树脂粉末涂层	Ruhr Pulverlack GmbH, 德国
木材	BRICO, 比利时
铬钢	Ideal Standard, 德国

测试方法

接触角

5 处理基材用 Olympus TGHM 测角器测定它们相对于水 (W) 和正己烷 (O) 的接触角。除非另外指出, 接触角在磨损前 (初始) 和磨损后 (磨损) 分别进行测定。测定值是 4 次测量的平均值, 以度数表示。接触角的最小可测量值为 20。<20 的值表示液体铺展在表面上。

磨损测试

10 处理基材用 AATCC Crockmeter 磨损, 使用 nr.600 的砂纸 (可从 3M 获得) 进行 20 个循环。或者, 磨损测试用 Erichsen 清洗机, 3M High Performance Cloth (可从 3M 获得) 和 CIF 清洗仪 (可从 Lever 获得) 进行, 使用 40 个循环而完成。

实施例

15 实施例 1-12 和对比例 C-1 到 C-3

在实施例 1-12 中, 根据通用工序制备的 0.1% 氟化物缩聚物的混合物, 被喷涂在白色 Villeroy & Boch 瓷砖上, 在室温下保持, 接着在 150°C 固化 30 分钟。冷却到 50°C 之后, 多余的产品用纸擦擦掉。在磨损前后分别用 Erichsen 清洗机测量接触角。对比例 C-1 用 1:1 重量比的氟化物硅烷组合物 (根据 GB 2 218 097, 实施例 25) 和 TEOS 的混合物制成。对比例 C-2 用 1:1 重量比的 Ausimont MF 407 (一种全氟聚醚甲硅烷, 可从 Ausimont 获得) 和 TEOS 的混合物制成。对比例 C-3 用根据 US 6,054,601 中实施例 1 制备的混合物制成。结果在表 2 给出。

25

表 2:
用氟化物缩聚物混合物处理的墙砖的接触角

例子	氟化物缩聚物	接触角(°)			
		初始水	初始 正十六烷	磨损后 水	磨损后 正十六烷
1	FESG-1	108	65	90	52
2	FESG-2	102	58	85	45
3	FESG-3	109	58	95	54
4	FESG-4	98	57	85	45
5	FESG-5	104	63	85	54
6	FESG-6	105	60	85	47
7	FESG-7	105	60	92	55
8	FESG-8	100	60	85	52
9	FESG-9	106	62	80	45
10	FESG-10	103	60	85	47
11	FESG-11	105	65	90	50
12	FESG-12	100	58	80	45
C-1	GB 2 218097, 例子 25/TEOS 1/1	100	65	58	32
C-2	MF407/TEOS 1/1	93	52	55	20
C-3	在 US 6,054,601 中的实施例 1	95	50	50	20

结果显示具有高抗水和抗油性的瓷砖可通过使用本发明的氟化物缩聚物组合物而生产。初始测量到高的接触角，但在磨损之后，也尤其如此，这显示高度耐久性的涂层被制成。相反，对比例不符合磨损后抗水和/或抗油性的要求。

实施例 13-18

在实施例 13-18 中，在室温下保存的不同基材用 FESG-1 通过喷

涂进行处理。处理基材在 80℃下干燥 30 分钟。冷却到 40℃之后，多余的制品用纸擦擦掉。用 AATCC Crockmeter 进行磨损测试。磨损前后，未处理基材的接触角和处理基材的接触角均被记录。结果在表 3 给出。

5

表 3:
用氟化物缩聚物混合物处理的基材的接触角

例子	基材	接触角(°)					
		初始未处理		初始 FESG-1		FESG-1 磨损	
		W	O	W	O	W	O
13	油布	92	<20	120	60	108	55
14	PMMA	70	<20	90	60	78	45
15	环氧树脂	65	<20	92	62	85	55
16	木材	<20	<20	120	56	65	43
17	釉盘	40	<20	96	58	90	50
18	铬钢	72	<20	95	60	85	50

表 3 的结果显示，使用本发明的 0.1%氟化物缩聚物的混合物，显著地提高了在不同基材上的抗水和抗油性。在所有情况下，均观察到处理的高耐久性。

10