



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101910247 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 22

(21) 申请号 200880124422. 2

C08G 81/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 10

C08L 71/02 (2006. 01)

C09D 153/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/013, 128 2007. 12. 12 US

(56) 对比文件

EP 1411073 A1, 2004. 04. 21, 说明书第 60 和 61 段, 应用例 2, 表 4, 5.

EP 0743349 B1, 2003. 03. 05, 第 10, 16-18, 23, 28, 42, 43, 50 段, 实施例.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2010. 07. 09

US 2005/0158504 A1, 2005. 07. 21, 第

74-82, 94-96, 116 段和权利要求.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2008/086138 2008. 12. 10

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02009/076389 EN 2009. 06. 18

审查员 程晓奕

(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 郝恩才 裘再明 杨宇

托马斯·P·克伦

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 丁业平 戚秋鹏

(51) Int. Cl.

C08G 65/00 (2006. 01)

权利要求书5页 说明书26页

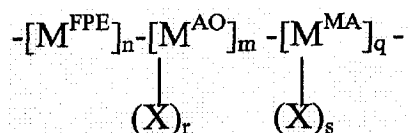
(54) 发明名称

包含具有聚(烯化氧)重复单元的全氟聚醚聚合物的硬质涂膜

(57) 摘要

本文所述为制品,例如光学显示器和保护膜,所述制品包括(如透光性的)基底,所述基底具有表面层,所述表面层包含混合物的所述反应产物,所述混合物包含非氟化粘结剂前体(如硬质涂膜组合物)和至少一种可聚合的全氟聚醚聚合物。所述得到的固化表面层能有利地呈现低棉绒引力和低表面能。还描述了合成具有可聚合的烯键式不饱和基团的全氟聚醚聚合物的一步法和二步法。

1. 一种由以下所述通式表示的全氟聚醚聚合物：



其中

M^{FPE} 表示衍生自一种或多种单（甲基）丙烯酸酯单体的重复单元，所述单体具有全氟聚醚基团，分子量至少为 600 克 / 摩尔；

M^{AO} 表示衍生自一种或多种（甲基）丙烯酸酯单体的重复单元，所述单体具有烯化氧重复单元；

M^{MA} 表示衍生自（甲基）丙烯酸酯单体的单元，所述单体缺少全氟聚醚基团和烯化氧重复单元；

每个 X 独立地包含烯键式不饱和基团；

n 和 m 各自独立地表示从 1 到 100 的值，其中 n+m 的和至少为 3；

q 表示 0 到 100 的值；以及

r 和 s 各自独立地表示 0 到 6 的值，前提条件是 r+s 的和至少为 1；

其中所述的 M^{FPE} 单元通过（甲基）丙烯酸酯聚合物主链的聚合的（甲基）丙烯酸酯键结合至所述的 M^{AO} 单元。

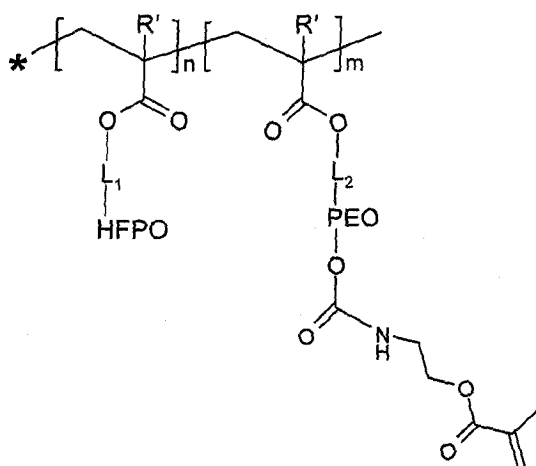
2. 根据权利要求 1 所述的全氟聚醚聚合物，其中所述聚合物包含 5 到 50 重量 % 的 M^{FPE} 。

3. 根据权利要求 1 所述的全氟聚醚聚合物，其中 M^{AO} 包含至少 4 个环氧乙烷重复单元。

4. 根据权利要求 1 所述的全氟聚醚聚合物，其中 M^{AO} 、 M^{MA} 或它们的组合通过氨基甲酸酯键结合到 X 上。

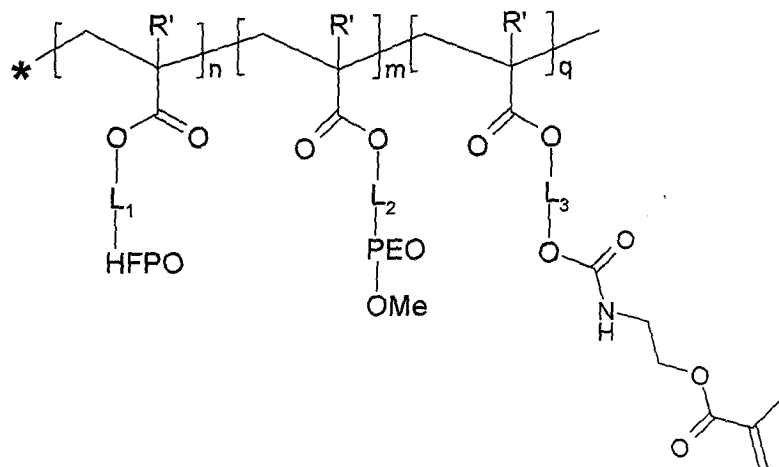
5. 根据权利要求 1 所述的全氟聚醚聚合物，其中 M^{FPE} 包含具有所述式 $F(CF(CF_3)CF_2O)aCF(CF_3)-$ 的 HFPO- 部分，其中 a 在 4 到 15 的范围内。

6. 根据权利要求 5 所述的全氟聚醚聚合物，其中所述聚合物的所述通式结构为：



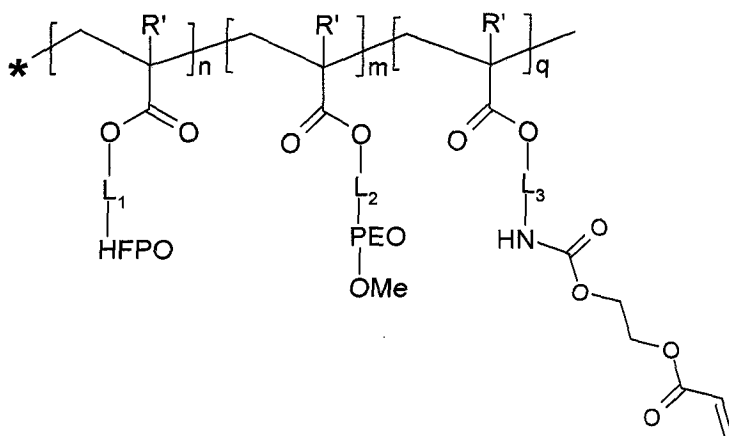
其中 PEO 为包含至少四个重复单元的聚氧化乙烯， L_1 和 L_2 独立地为连接基团，并且 R' 独立地为 H 或 Me，其中 Me 为甲基。

7. 根据权利要求 5 所述的全氟聚醚聚合物，其中所述聚合物的所述通式结构为：



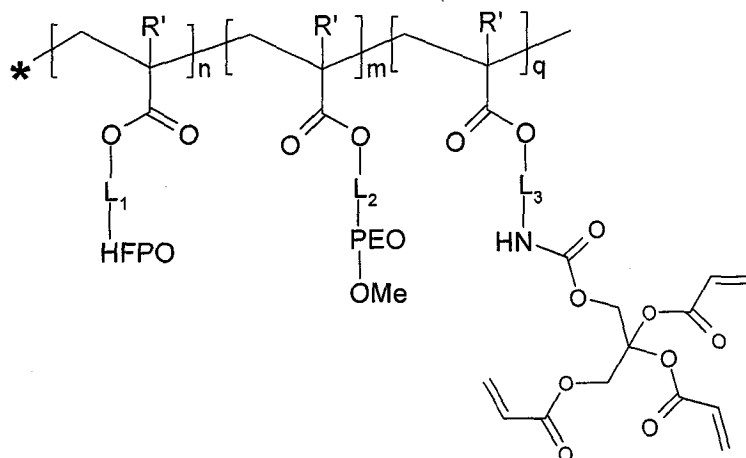
其中 PEO 为包含至少四个重复单元的聚氧化乙烯, L_1 和 L_2 独立地为连接基团, 并且 R' 独立地为 H 或 Me, 其中 Me 为甲基。

8. 根据权利要求 5 所述的全氟聚醚聚合物, 其中所述聚合物的所述通式结构为:



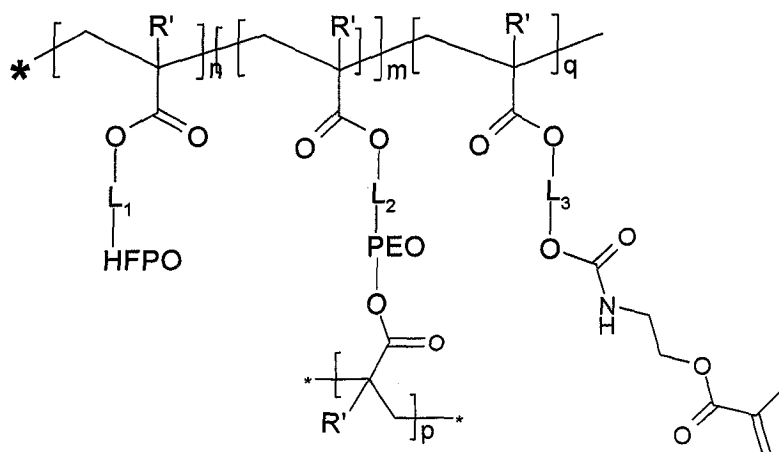
其中 PEO 为包含至少四个重复单元的聚氧化乙烯, L_1 和 L_2 独立地为连接基团, 并且 R' 独立地为 H 或 Me, 其中 Me 为甲基。

9. 根据权利要求 5 所述的全氟聚醚聚合物, 其中所述聚合物的所述通式结构为:



其中 PEO 为包含至少四个重复单元的聚氧化乙烯, L_1 和 L_2 独立地为连接基团, 并且 R' 独立地为 H 或 Me, 其中 Me 为甲基。

10. 根据权利要求 5 所述的全氟聚醚聚合物,其中所述聚合物是超支化的,其具有所述通式结构:



其中 PEO 为包含至少四个重复单元的聚氧化乙烯, R' 独立地为 H 或 Me, 其中 Me 为甲基, L_1 和 L_2 独立地为连接基团, 且 p 表示另一个重复的聚合物链。

11. 一种制备根据权利要求 1 所述的全氟聚醚聚合物的方法, 所述全氟聚醚聚合物包含至少一个可聚合的烯键式不饱和基团, 所述方法包括通过聚合以下物质形成聚合物中间体:

- i) 至少一种全氟聚醚单烯键式不饱和单体, 分子量至少为 600 克 / 摩尔;
- ii) 至少一种聚(烯化氧)烯键式不饱和单体; 和
- iii) 任选的至少一种烯键式不饱和单体或链转移剂, 所述单体或链转移剂缺乏全氟聚醚基团和烯化氧重复单元;

其中 i)、ii) 或 iii) 中的至少一个还包含非烯键式不饱和的反应性基团 $-R^A$; 和

使所述聚合物中间体的所述 $-R^A$ 基团与 iv) 包含 $-R^B$ 基团的至少一种单体反应, 所述 $-R^B$ 基团与 $-R^A$ 和至少一个烯键式不饱和基团反应。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中 $-R^A$ 与 $-R^B$ 的所述反应产生了氨基甲酸酯键。

13. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中 $-R^A$ 包含异氰酸酯反应性基团, 且 $-R^B$ 为异氰酸酯基团。

14. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中 $-R^A$ 包含异氰酸酯基团, 且 $-R^B$ 为异氰酸酯反应性基团。

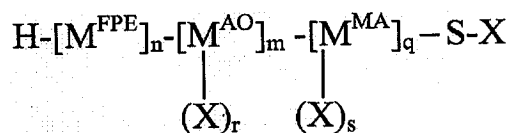
15. 根据权利要求 11—14 中任意一项所述的方法, 其中所述异氰酸酯反应性基团独立地选自 $-OH$ 和胺基。

16. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中 ii)、iii) 和 iv) 中的至少一个还包含反应性基团 $-R^A$ 。

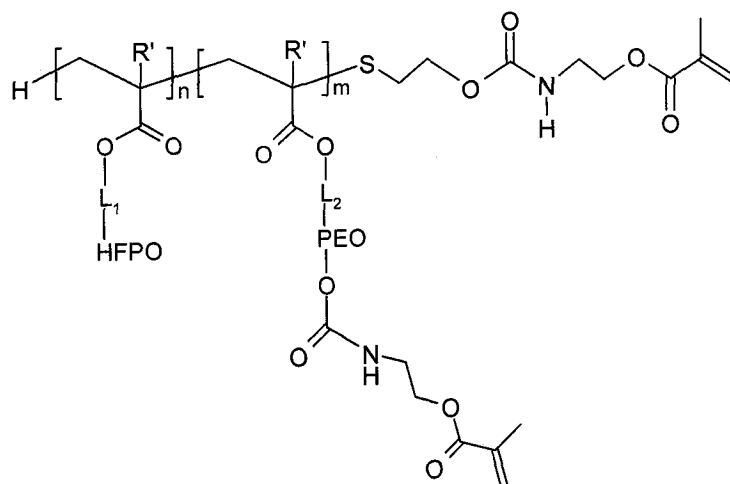
17. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中 i)、ii)、iii) 和 iv) 由一个或多个单烯键式不饱和单体组成。

18. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中所述方法还包括缺少反应性基团 $-R^A$ 的链转移剂。

19. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中所述全氟聚醚聚合物的所述通式结构为:



或者



其中 L_1 、 L_2 独立地为连接基团。

20. 一种光学显示器,包括:

具有呈现出小于 10% 的纤维素表面引力的表面层的光学基底,所述表面层包含以下物质的反应产物:

- A) 至少一种根据权利要求 1 所述的全氟聚醚聚合物;
- B) 至少为 50 重量%的非氟化粘结剂前体。

21. 根据权利要求 20 所述的光学显示器,其中所述表面层呈现出至少为 80° 的与水的静态接触角。

22. 根据权利要求 20 所述的光学显示器,其中所述表面层呈现出至少为 90° 的与水的静态接触角。

23. 根据权利要求 20 所述的光学显示器,其中所述表面层呈现出至少为 50° 的与十六烷的后退接触角。

24. 根据权利要求 20-23 中任意一项所述的光学显示器,其中所述全氟聚醚聚合物的分子量在 5,000 克/摩尔到 50,000 克/摩尔的范围内。

25. 根据权利要求 20 所述的光学显示器,其中所述非氟化粘结剂前体包含至少一种具有至少两个可自由基聚合基团的烯键式不饱和单体。

26. 根据权利要求 20 所述的光学显示器,其中所述基底选自聚酯、聚碳酸酯、丙烯酸树脂、醋酸纤维素和三乙酸纤维素。

27. 根据权利要求 20 所述的光学显示器,其中所述表面层还包含无机氧化物粒子。

28. 根据权利要求 20 所述的光学显示器,其中包含无机氧化物粒子的硬质涂膜层设置在所述基底与所述表面层之间。

29. 根据权利要求 20 所述的光学显示器,其中所述显示器还包含在所述光学基底与所述表面层之间的防静电层。

30. 具有表面层的基底,所述表面层呈现出的纤维素表面引力不大于 10%,所述表面层包含可聚合的混合物的反应产物,所述可聚合的混合物包括:

- A) 至少一种根据权利要求 1 所述的全氟聚醚聚合物；
- B) 至少 50 重量%的非氟化粘结剂前体。

包含具有聚（烯化氧）重复单元的全氟聚醚聚合物的硬质涂膜

背景技术

[0001] 硬质涂膜已用于保护光学显示器的表面。硬质涂膜通常包含无机氧化物粒子，如分散在粘结剂前体树脂基体中纳米尺寸的二氧化硅，且有时称为“陶瓷聚合体”。

[0002] 已将氟化材料掺入硬质涂膜中用以降低表面能，使表面排斥油墨和 / 或易于清洁。

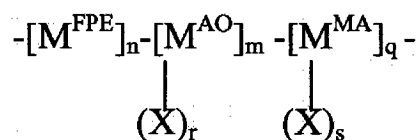
发明内容

[0003] 申请人发现，硬质涂膜组合物中添加氟化添加剂有利于降低表面能，使表面排斥油墨和 / 或易于清洁。然而，此类添加剂的添加可以不利地导致对棉绒的引力增加。

[0004] 在一个实施例中，描述了一种（如，光学显示器或保护）制品，其包括（如光学的）基底，该基底具有的表面层，其呈现的纤维素表面引力不大于 10%。该表面层包含以下物质的反应产物：A) 至少一种全氟聚醚聚合物，其包含以下物质的反应产物：i) 至少一种全氟聚醚单体，其包含至少一个烯键式不饱和基团；ii) 至少一种聚（烯化氧）单体，其包含至少一个烯键式不饱和基团；和 iii) 任选的至少一种烯键式不饱和单体，其缺乏全氟聚醚基团和烯化氧重复单元；和 B) 至少 50 重量%的非氟化粘结剂前体。

[0005] 在另一个实施例中，描述了可聚合的全氟聚醚聚合物，其可用通式表示为：

[0006]



[0007] 其中

[0008] M^{FPE} 表示衍生自一种或多种单烯键式不饱和单体的重复单元，该单体具有全氟聚醚基团，分子量至少为 600 克 / 摩尔；

[0009] M^{AO} 表示衍生自一种或多种烯键式不饱和单体的重复单元，该单体具有烯化氧重复单元；

[0010] M^{MA} 表示衍生自烯键式不饱和单体的单元，该单体缺少全氟聚醚基团和烯化氧重复单元；

[0011] 每个 X 独立地包含烯键式不饱和基团；

[0012] n 和 m 各自独立地表示 1 到 100 的值，其中 n+m 的和至少为 3；

[0013] q 表示 0 到 100 的值；以及

[0014] r 和 s 各自独立地表示 0 到 6 的值，前提条件是 r+s 的和至少为 1。

[0015] 所得固化表面层可有利地呈现出低棉绒引力和低表面能结合。

[0016] 还描述了具有可聚合烯键式不饱和基团的全氟聚醚聚合物的一步合成法和两步合成法。

[0017] 优选实施例的具体实施方式

[0018] 如本文所用,“烯键式不饱和基团”指可聚合的碳-碳双键。全氟聚醚聚合物通常包含下垂的烯键式不饱和基团,以使其具有改善的耐久性。

[0019] 全氟聚醚聚合物和在全氟聚醚聚合物的合成中所用单体的优选烯键式不饱和基团为“可自由基聚合的基团”,其在暴露至合适的自由基源时参与交联反应。可自由基聚合的基团包括(例如):(甲基)丙烯酰基、-SH、烯丙基或乙烯基,以及它们的组合。

[0020] 优选的可自由基聚合的基团为“(甲基)丙烯酰基”,其包括(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸酯,其中的(甲基)丙烯酸酯可任选地由例如氟和硫取代,例如 $-C(O)CF=CH_2$ 的情况。

[0021] 优选的(甲基)丙烯酰基包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。多(甲基)丙烯酸酯材料包含至少两个可聚合的(甲基)丙烯酸酯基团;反之单(甲基)丙烯酸酯材料具有单一的(甲基)丙烯酸酯基团。

[0022] 本文所述的发明与包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基团的单体相关。然而,应当意识到的是,可以使用其他(甲基)丙烯酰基、可自由基聚合的基团和烯键式不饱和官能团代替所述的(甲基)丙烯酸酯基团。

[0023] 目前所述为各种(如光学显示器和保护膜)包括基底的制品,该基底具有表面层,此表面层中包含由以下物质组成的(如紫外线辐射可固化的)混合物的反应产物:A)至少一种全氟聚醚聚合物,其具有全氟烷氧基重复单元和聚(烯化氧)重复单元,以及优选地至少一个可自由基聚合的基团。该全氟聚醚聚合物分散在B)至少50重量%的非氟化粘结剂前体(如硬质涂膜组合物)中。

[0024] 该全氟聚醚聚合物包含可聚合的组合物反应产物,该可聚合的组合物包含:i)至少一种全氟聚醚单体,其包含至少一个烯键式不饱和基团;ii)至少一种聚(烯化氧)单体,其包含至少一个烯键式不饱和基团;和iii)任选的至少一种其他烯键式不饱和单体。如本文所用,“其他”指缺少全氟聚醚基团和缺少聚(烯化氧)基团的单体。

[0025] 该全氟聚醚聚合物单独地或任选地与其他氟化(如全氟聚醚)添加剂结合,这有助于降低表面能。该表面能可以由多种方法进行表征,例如接触角和斥墨性。优选地,该表面层呈现出与水的静态接触角为至少80度。更优选地,该接触角为至少约90度。最优选地,该接触角为至少约100度。其中,作为另外一种选择或除此之外,与十六烷的后退接触角为至少50度。更优选地,与十六烷的后退接触角为至少60度。低表面能产生了防垢去污的性能,以及使表面易于清洁。

[0026] 低表面能的另一个指标涉及将钢笔或记号笔的墨水涂敷到暴露的表面时,墨水聚集成珠的程度。当钢笔和记号笔的墨水聚集成离散的液滴并可用面巾纸或纸巾擦拭暴露的表面轻易地去除时,该表面层和制品呈现出“斥墨性”,其中的面巾纸或纸巾可以商品名“SURPASS面巾纸(SURPASSFACIAL TISSUE)”从Kimberly Clark Corporation(Roswell,GA)购得。

[0027] 尽管缺少烯键式不饱和基团的全氟聚醚聚合物降低了棉绒到表面层的引力,但相比于采用包含烯键式不饱和基团的全氟聚醚聚合物,这种方法的耐用性更低,其中的烯键式不饱和基团与硬质涂膜组合物可聚合粘结剂前体进行了异分子聚合。

[0028] 耐用的硬质涂膜保持其低表面能性质,例如斥墨性。耐久性可以在(按照实例中所述的测试方法)使用钢丝绒擦拭后,以保留的表面特性进行定义。耐用的硬质涂膜呈现

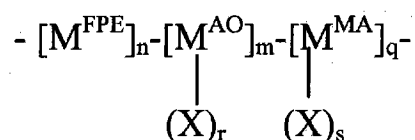
出斥墨性的损耗不大于 50% 的损耗, 优选地不大于 25% 的损耗, 更优选地不大于 10% 的损耗, 最优选地基本没有损耗。

[0029] 除低表面能外, 本文所述的表面层呈现出对棉绒的低引力, 该性能由存在的聚(烯化氧)提供。根据纤维素表面引力测试(此测试在实例中还会详细描述), 本文所述表面层的雾度优选地小于 20%, 更优选地小于 10%, 甚至更优选地小于 5%。

[0030] 本文还描述了某些可聚合的全氟聚醚聚合物和合成方法。

[0031] 该全氟聚醚聚合物可以由以下通式表示:

[0032]



[0033] (式 1)

[0034] 其中

[0035] M^{FPE} 表示衍生自一种或多种单烯键式不饱和单体的重复单元, 该单体具有全氟聚醚基团, 且分子量至少为 600 克/摩尔;

[0036] M^{AO} 表示衍生自一种或多种烯键式不饱和单体的重复单元, 该单体具有烯化氧重复单元;

[0037] M^{MA} 表示衍生自烯键式不饱和单体的单元, 该单体缺少全氟聚醚基团和烯化氧重复单元;

[0038] 每个 X 独立地包含烯键式不饱和基团;

[0039] n 和 m 各自独立地表示从 1 到 100 的值, 其中 n+m 的和至少为 3;

[0040] q 表示 0 到 100 的值; 以及

[0041] r 和 s 各自独立地表示从 0 到 6 的值, 其中 r+s 的和至少为 1。

[0042] 在一些实施例中, n 至少为 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10, 并且通常不大于 50; m 至少为 2、5、10、20、40 或 100, 并且通常不大于 400。而且, M^{FPE} 重复单元的数量与 M^{AO} 重复单元数量的比率可在约 1:1 到约 1:30 的范围内。在一个实施例中, n 在 1 到 10 的范围内, 且 m 在 4 到 50 的范围内。

[0043] 尽管式 1 中未描述, 但如本领域中所知, 全氟聚醚聚合物还包含由至少一个引发剂和末端基团组成的残基。在一些实施例中, 如随后将进行的描述, 全氟聚醚聚合物还包含由链转移剂组成的残基。

[0044] 在一些实施例中, 通过将一种或多种具有全氟聚醚基团的单烯键式不饱和单体 (M^{FPE}) 和一种或多种具有烯化氧重复单元的烯键式不饱和单体 (M^{AO}) 进行聚合(即, 没有 M^{MA})以制备全氟聚醚聚合物。在该实施例中, r(即烯键式不饱和(甲基)丙烯酸酯基团的数量)至少为 1, 并在一些实施例中至少为 2 或 3。

[0045] 在其他实施例中, 聚合反应中包括至少一种其他单体 M^{MA} 。在该实施例中, s 至少为 1, 且 r 可以为 0。或者, r 和 s 可以各自至少为 1。

[0046] 全氟聚醚单体重复单元的总量相比总的单体单元通常为至少 5、10、20、30、40 或 50 重量%。全氟聚醚单体重复单元的数量不足将导致聚合物或硬质涂膜斥墨性不良。过多的全氟聚醚单体重复单元可降低聚合物在有机溶剂中的溶解度, 并且降低其与非氟化粘结

剂前体的相容性。

[0047] 聚(烯化氧)单体重复单元的总量相比总的单体单元通常为至少 10、20、30、40、50、60 或 70 重量%。聚(烯化氧)单体重复单元的数量不足将导致对棉绒产生高引力(如更高的雾度值)。

[0048] 对于全氟聚醚聚合物的聚合反应中包含其他(甲基)丙烯酸酯单体的实施例来说,其他(甲基)丙烯酸酯单体单元的总量相比单体单元的总量可以为 5、10、20、30 或 40 重量%。 M^{MA} 可以是硬质涂膜的任何多烯键式不饱和(如(甲基)丙烯酸酯)粘结剂前体。该其他(甲基)丙烯酸酯单体 M^{MA} 的存在,可以增加全氟聚醚与其他可聚合单体(例如硬质涂膜组物的粘结剂前体)的相容性。在一些实施例中, M^{MA} 是单官能的烯键式不饱和(如(甲基)丙烯酸酯)单体,例如 $\text{CH}_2 = \text{CMeCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CMeCO}_2(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{OC}(\text{O})\text{CH} = \text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH} = \text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CMeC}(\text{O})\text{Cl}$ 和 $\text{CH}_2 = \text{CMeCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCO}$ 。

[0049] 具有烯键式不饱和基团的各种全氟聚醚单体适用于该全氟聚醚聚合物的聚合反应中。优选的 M^{FPE} 全氟聚醚单体可以由以下的式(2)表示:

[0050] $(R_f)-[(L_1)-(X_f)_d]_e$ (式 2)

[0051] 其中 R_f 为(全)氟聚醚基团; L_1 为连接基团;且 X_f 为可自由基聚合的基团,例如(甲基)丙烯酰基、-SH、烯丙基或乙烯基,优选为(甲基)丙烯酸酯或 $-\text{C}(\text{O})\text{CF} = \text{CH}_2$ 基团; d 在 1 到 6 的范围内;且 e 为 1 或 2。

[0052] 该全氟聚醚基团 R_f 可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合,并且可以是饱和的或不饱和的。该全氟聚醚具有至少四个链接的氧杂原子。典型的全氟聚醚包括(但不限于)那些具有全氟化重复单元(选自 $(\text{C}_p\text{F}_{2p})-$ 、 $-(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z}))-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z})\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})-$ 、 $-(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 或它们的组合)的全氟聚醚。在这些重复单元中, p 通常为 1 到 10 的整数。在一些实施例中, p 为 1 到 8、1 到 6、1 到 4 或 1 到 3 的整数。基团 Z 为全氟烷基基团、全氟醚基团、全氟聚醚或全氟烷氧基基团,所有这些基团可以是直链的、支链的或环状的。 Z 基团通常具有不超过 12 个的碳原子、不超过 10 个的碳原子或不超过 9 个的碳原子、不超过 4 个的碳原子、不超过 3 个的碳原子、不超过 2 个的碳原子或不超过 1 个的碳原子。在一些实施例中, Z 基团具有的氧原子可以不超过 4 个、不超过 3 个、不超过 2 个、不超过 1 个或没有氧原子。在这些全氟聚醚结构中,不同的重复单元可以沿着链随机分布。

[0053] R_f 可以是一价的或二价的。在一些 R_f 为一价的化合物中,端基可以是 $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})-$ 、 $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{O})-$ 、 $(\text{X}'\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})-$ 或 $(\text{X}'\text{C}_p\text{F}_{2p})-$, 其中 X' 为氢、氯或溴, p 为 1 到 10 的整数。在一些一价 R_f 基团的实施例中,端基是全氟化的, p 为 1 到 10、1 到 8、1 到 6、1 到 4 或 1 到 3 的整数。典型的一价 R_f 基团包括 $:\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_a\text{CF}_2-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 和 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}(\text{CF}_3)-$, 其中“ a ”的平均值为 0 到 50、1 到 50、3 到 30、3 到 15 或 3 到 10。

[0054] 二价 R_f 基团的合适结构包括(但不限于): $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_b(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_a\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_a\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_a(\text{CF}_2)_3-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_a\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_b\text{OCF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}(\text{CF}_3)-$, 其中 a 和 b 各自的平均值为 0 到 50、1 到 50、3 到 30、3 到 15 或 3 到 10, $(a+b)$ 之和的平均值为 0 到 50 或 4 到 40, t 为 2 到 6 的整数。

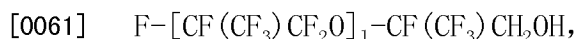
[0055] 合成时,根据式(1)的化合物通常包括 R_f 基团的混合物。该平均结构是对混合物

组分进行平均所得的结构。只要化合物的数均分子量至少为约 600, 这些平均结构中的 q 、 n 和 s 的值可以是变化的。式 (1) 的化合物的分子量 (数均) 优选地为 700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900 或 2000, 并且不大于约 5000、4000 或 3000。

[0056] 全氟聚醚链段和烯键式不饱和端基之间的连接基团 L_1 包括二价或更高化合价的基团 (选自烯属烃基、亚芳基、杂亚烷基或它们的组合) 和可选的二价基团 (选自羰基、酯基、酰胺基、磺酰胺或它们的组合)。 L_1 可以是未取代的, 或者由烷基、芳基、卤素或它们的组合取代。该 L_1 基团具有的碳原子通常不超过 30 个。在一些化合物中, L_1 基团具有不超过 20 个的碳原子、不超过 10 个的碳原子、不超过 6 个的碳原子或不超过 4 个的碳原子。例如, L_1 可以是烯属烃基、由芳基取代的烯属烃基, 或者是与亚芳基或烷基醚或烷基硫醚连接基团结合的烯属烃基。

[0057] 全氟聚醚丙烯酸酯化合物可以由已知的技术合成, 例如美国专利 No. 3, 553, 179 和 3, 544, 537 以及美国专利申请公开 No. 2004/0077775 中所描述。

[0058] 该含氟聚醚 (甲基) 丙烯酸酯化合物可以通过在具有末端羟基的含氟聚醚化合物的羟基处引入 (甲基) 丙烯酰基进行制备。此类含羟基的含氟聚醚化合物的合适例子包括 (例如):



[0065] 在一些实施例中, 全氟聚醚基团包含“HFPO-”端基, 即端基 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-}$ (属于 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 甲酯), 其中“ a ”平均值为 2 到 15。在一些实施例中, “ a ”平均值至少为 3 或 4。通常, “ a ”不大于 10 或 8。此化合物一般以低聚物的分布或混合物形式存在, 其中 a 值具有一定范围, 使得 a 的平均值可能为非整数。在一个实施例中, a 平均值为约 6。

[0066] 由供应商报道的一种合适的全氟聚醚二丙烯酸酯低聚物 (折射指数为 1.341) 可以商品名称“CN4000”从 Sartomer 商购获得。由于低折射指数, 所以据信该材料的氟含量为至少约 50 重量%。根据 NMR 分析, CN4000 的分子量 (M_n) 为约 1300 克/摩尔。

[0067] 尽管没有特别限制聚合方法, 但该全氟聚醚聚合物通常经由具有有机溶剂的稀溶液中进行溶液聚合法 (如非氟化) 制备。

[0068] 全氟聚醚聚合物的制备中可应用单一的有机溶剂或溶剂的共混物。根据所采用的自由基聚合型材料的不同, 合适的溶剂包括: 醇类, 例如异丙醇 (IPA) 或乙醇; 酮类, 例如甲乙酮 (MEK)、甲基异丁基甲酮 (MIBK)、二异丁基酮 (DIBK); 环己酮或丙酮; 芳香烃, 例如甲苯; 异佛乐酮; 丁内酯; N -甲基吡咯烷酮; 四氢呋喃; 酯类, 例如乳酸酯、醋酸酯, 包括例如可以商品名“3M Scotchcal 稀释剂 CGS10 (3M Scotchcal Thinner CGS10)” (“CGS10”) 从 3M 商购获得的丙二醇单甲醚醋酸酯、例如可以商品名“3M Scotchcal 稀释剂 CGS50 (3M Scotchcal Thinner CGS50)” (“CGS50”) 从 3M 商购获得的醋酸-2-丁氧基乙酯、二乙二醇乙

醚醋酸酯 (DE 醋酸酯)、乙二醇丁醚醋酸酯 (EB 醋酸酯)、二丙二醇单甲醚醋酸酯 (DPMA)、异烷基酯 (例如醋酸异己酯、醋酸异庚酯、醋酸异辛酯、醋酸异壬酯、醋酸异癸酯、醋酸异十二烷酯、乙酸异十三烷酯或其他异烷基酯);以及这些的组合等等。然而,在二步法过程中形成氨基甲酸酯键时,通常避免具有 -OH 基的溶剂,如下文所述。

[0069] 全氟聚醚聚合物的制备中通常使用了至少一种自由基引发剂。可用的自由基热引发剂包括(例如):偶氮化合物、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂,以及它们的组合。可用的自由基光引发剂包括(例如)已知的在丙烯酸酯聚合物的紫外线固化中可用的那些。在某些方面,通过使用热引发剂对聚合体进行溶液聚合,与粘结剂前体混合后再进行光聚合。另外,可在最终组合物中加入其他添加剂。这些包括(但不限于):树脂的流动性助剂、光稳定剂、高沸点溶剂和本领域技术人员熟知的其他增容剂。

[0070] 在一个实施例中,i)至少一种全氟聚醚单体具有至少一个烯键式不饱和(如(甲基)丙烯酸酯)基团;ii)至少一种聚(烯化氧)单体,具有至少一个烯键式不饱和(如(甲基)丙烯酸酯)基团;和iii)任选的至少一种其他单体,具有至少一个烯键式不饱和基团,在一步法中同时聚合。起始单体(即ii)和/或iii)中的至少一个包含至少两个可聚合的烯键式不饱和(如(甲基)丙烯酸酯)基团。通过添加至少一种多官能单体和可控的反应条件,由此形成的全氟聚醚聚合物通常包含未反应的(甲基)丙烯酸酯烯键式不饱和基团,该基团可在与粘结剂前体混合后(例如)通过暴露至紫外线能量而交联。

[0071] 在某些方面,全氟聚醚单(甲基)丙烯酸酯单体与聚(烯化氧)多(甲基)丙烯酸酯单体进行异分子聚合。在其他方面,全氟聚醚多(甲基)丙烯酸酯单体与聚(烯化氧)单(甲基)丙烯酸酯单体进行异分子聚合。在另一些方面,全氟聚醚多(甲基)丙烯酸酯单体与聚(烯化氧)多(甲基)丙烯酸酯单体进行异分子聚合。也可通过使全氟聚醚单(甲基)丙烯酸酯单体、聚(烯化氧)单(甲基)丙烯酸酯单体和至少一种其他多(甲基)丙烯酸酯单体进行反应形成全氟聚醚聚合物。

[0072] 推测反应产物将包含以下物质的混合物:未反应的单体起始物质、低聚物质和具有超支化结构的全氟聚醚聚合物型物质。超支化聚合物被定义为结构重复单元具有超过两个连接的任何聚合物;该定义可扩展至超交联聚合物(其中存在大环,但未达到梯形聚合物和螺聚合物)。推测所述的超支化聚合物具有高分子量,同时仍为可溶解的或可分散的。

[0073] 形成的全氟聚醚聚合物可溶解或分散在相容的(如非氟化)有机溶剂中。全氟聚醚聚合物通常以固体含量为至少5重量%的浓度存在。在一些实施例中,该浓度为至少约10重量%。浓度为约15重量%时,组合物可能胶化。通常优选聚合物的浓度接近但小于可引起凝胶转变的浓度,以便使全氟聚醚聚合物的分子量达到最大。

[0074] 对于一步法,聚(烯化氧)烯键式不饱和(如(甲基)丙烯酸酯)单体(M^{A0})可由以下通式表示:



[0076] (式3)

[0077] 其中

[0078] R¹ 为 H 或具有 1 到 18 个碳原子或 X 的低级烷基;

[0079] i 在 2 到 4 的范围内;

[0080] j 在 4 到 250 的范围内;

[0081] X 包含烯键式不饱和基团,例如(甲基)丙烯酸酯;

[0082] k 在 1 到 4 的范围内,优选为 1 或 2;

[0083] L_2 表示共价键或 L_1 (即如前所述的二价或更高化合价的连接基团);以及

[0084] L_4 表示杂原子或 L_2 。

[0085] 在一些实施例中, i 优选地为 2 或 3,或至少一个聚(环氧乙烷)烯键式不饱和单体和至少一个聚(环氧丙烷)烯键式不饱和单体的混合物。聚(烯化氧)单体的分子量通常为至少 200 克/摩尔、250 克/摩尔或 300 克/摩尔。另外,该分子量通常不大于约 5000 克/摩尔,优选地小于约 3000 克/摩尔。

[0086] 或者,可以两步法制备全氟聚醚聚合物,该方法包括通过自由基聚合以下单体以形成全氟聚醚(如(甲基)丙烯酸酯)聚合物中间体:

[0087] i) 至少一种全氟聚醚单体,其具有至少一个烯键式不饱和(如(甲基)丙烯酸酯)基团;

[0088] ii) 至少一种聚(烯化氧)单体,其具有至少一个烯键式不饱和(如(甲基)丙烯酸酯)基团;和

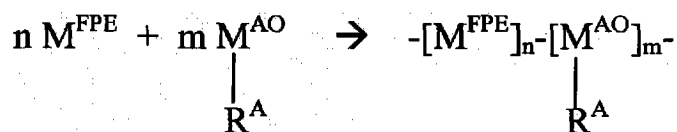
[0089] iii) 任选的至少一种其他单体,其具有至少一个烯键式不饱和基团。

[0090] 在二步法中, i)、ii) 或 iii) 中的至少一个还具有反应性基团 ($-R^A$), 该基团没有烯键式不饱和基团, 因此不发生自由基聚合, 但随后可进行反应用以引入烯键式不饱和基团。

[0091] 对于二步法, 聚(烯化氧)烯键式不饱和(如(甲基)丙烯酸酯)单体 (M^{AO}) 可由式 3 表示, 如前所述。对于其他实施例, R^1 或者可以具有反应性基团 (R^A)。 R^A 通常为 $-OH$ 或 $-NR^1H$, 其中 R^1 为 H 或 1 到 4 个碳原子的低级烷基。

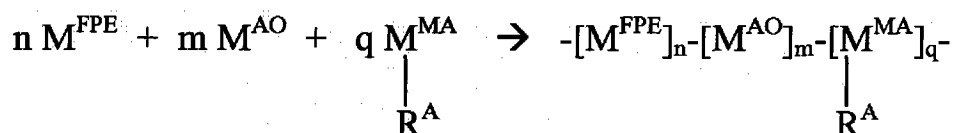
[0092] 该反应的第一步可以生成无规共聚物, 该共聚物包含通过聚合的烯键式不饱和(如(甲基)丙烯酸酯)键结合至聚(烯化氧)的全氟聚醚单元。或者, 可以采用其他反应序列由这些单体生成嵌段共聚物。该无规共聚物或嵌段共聚物还包含一个或多个非自由基聚合的反应性 $-R^A$ 基团。根据起始单体的选择, 反应的第一步可以由如下所示的式 4A-4C 中的任何一个表示:

[0093]



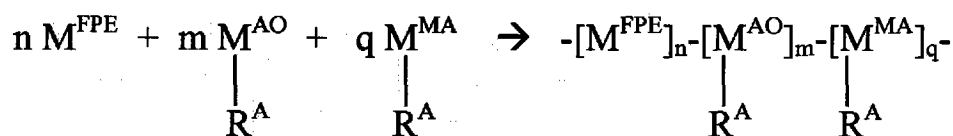
[0094] (式 4A)

[0095]



[0096] (式 4B)

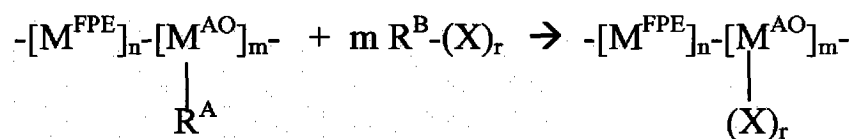
[0097]



[0098] (式 4C)

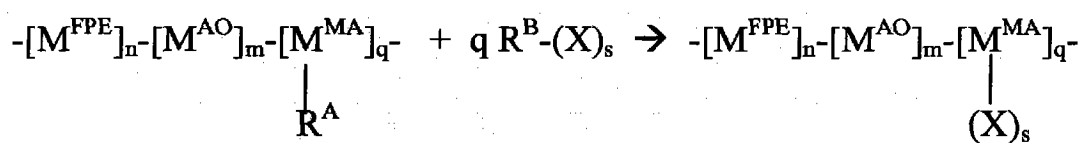
[0099] 在全氟聚醚(如(甲基)丙烯酸酯)聚合物中间体形成后,至少一部分(优选为基本上所有)未反应的 $-R^A$ 基团与 $iv)$ 单体 R^B-X 反应,该单体包含与 $-R^A$ 基团反应的 R^B- 基团和至少一个烯键式不饱和的(如(甲基)丙烯酸酯)基团, $-X$ 。由于反应的第二步涉及非自由基反应机制,因此通过 R^B- 与 $-R^A$ 的反应将单体 $iv)$ 的烯键式不饱和(如(甲基)丙烯酸酯)基团引入全氟聚醚(甲基)丙烯酸酯聚合物主链中。根据起始单体的选择,反应的第二步可由如下所示的式 5A-5C 中的任何一个表示:

[0100]



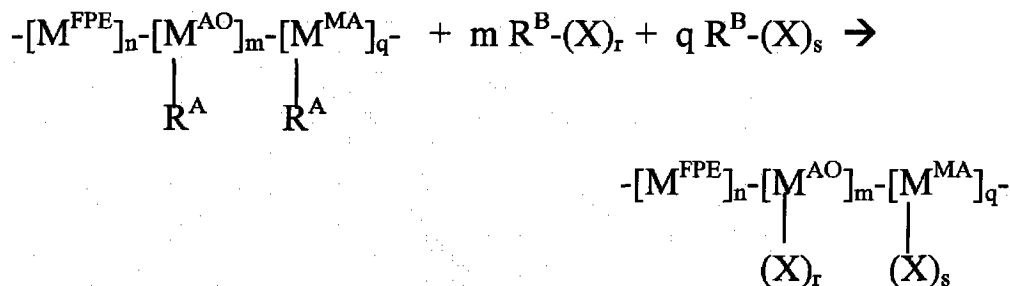
[0101] (式 5A)

[0102]



[0103] (式 5B)

[0104]

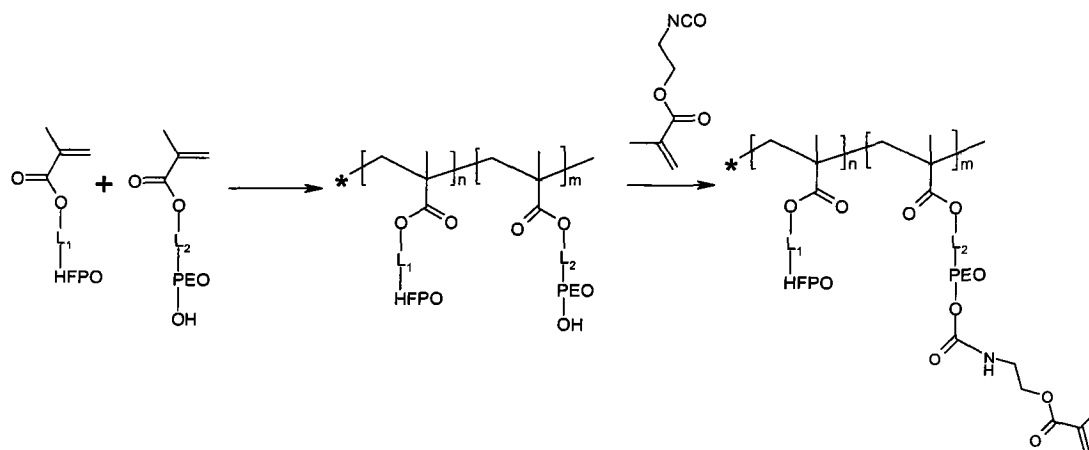


[0105] (式 5C)

[0106] 在一些优选的实施例中,通过形成氨基甲酸酯键将可聚合的(甲基)丙烯酸酯基团反应到全氟聚醚(甲基)丙烯酸酯聚合物主链上。因而,反应性基团 $-R^A$ 包含异氰酸酯(即 $-NCO$)基团,且 R^B- 包含异氰酸酯-反应性基团,例如羟基或胺基,反之亦然。

[0107] 在一个优选的实施例中,全氟聚醚(甲基)丙烯酸酯单体首先与包含反应性羟基的聚(烯化氧)(甲基)丙烯酸酯单体聚合。获得的具有羟基的全氟聚醚聚合物还通过经由氨基甲酸酯键的加成反应与 $R^B-(X)_r$ (例如 $OCNC_2H_4OC(O)CMe=CH_2$)反应。典型的反应序列如下所示,其中 PEO 为包含至少四个重复单元的聚氧化乙烯,且 HFPO- 包含全氟聚醚部分,该全氟聚醚部分具有式 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$,且其中的“a”在 4 到 15 范围内:

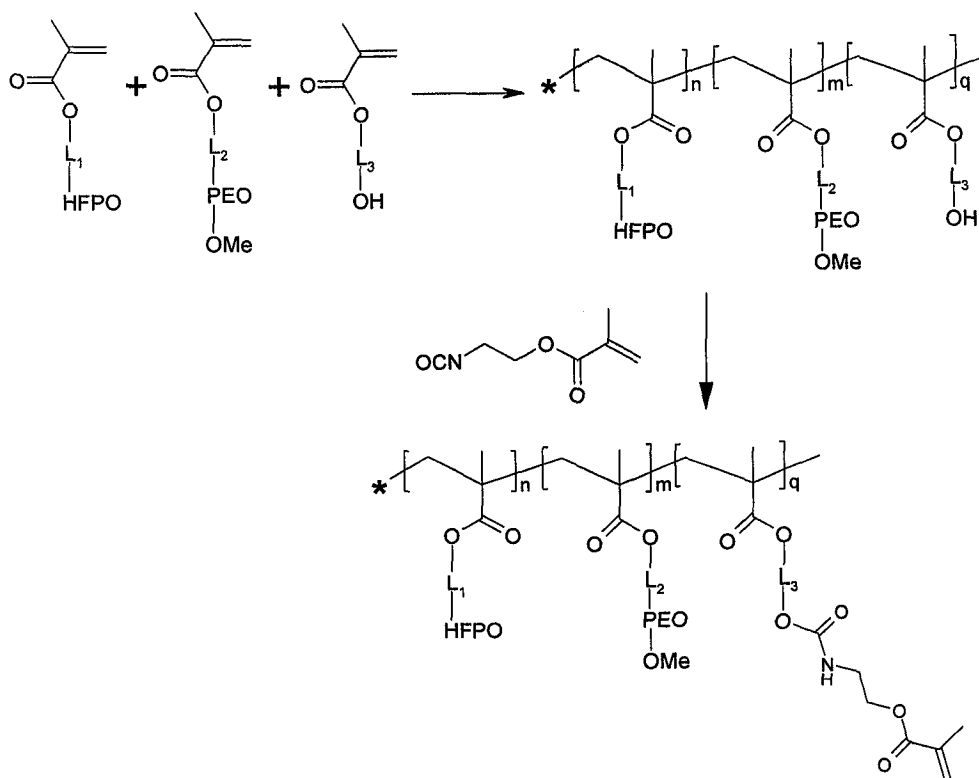
[0108]



[0109] 可用的具有反应性 R^A 基团的聚(烯化氧)(甲基)丙烯酸酯单体, $M^{A0}-R^A$, 包括(但不限于): $CH_2 = CHC(O)-(OC_2H_4)_e-OH$, $CH_2 = CMeC(O)-(OC_2H_4)_e-OH$, $CH_2 = CHC(O)-(OC_3H_6)_e-OH$, $CH_2 = CMeC(O)-(OC_3H_6)_e-OH$, $CH_2 = CHC(O)-(OC_4H_8)_e-OH$, $CH_2 = CMeC(O)-(OC_4H_8)_e-OH$ 和 $CH_2 = CHC(O)-NH(C_2H_4O)_e-C_2H_4NHMe$, 其中 e 至少为 4。

[0110] 在另一个优选的实施例中, 全氟聚醚(甲基)丙烯酸酯单体首先与聚(烯化氧)(甲基)丙烯酸酯单体和其他具有反应性羟基的(甲基)丙烯酸酯单体聚合。获得的具有羟基的全氟聚醚聚合物还通过经由氨基甲酸酯键的加成反应与 $R^B-(X)_s$ (例如 $OCNC_2H_4OC(O)CMe = CH_2$) 反应。典型的反应序列如下所示:

[0111]



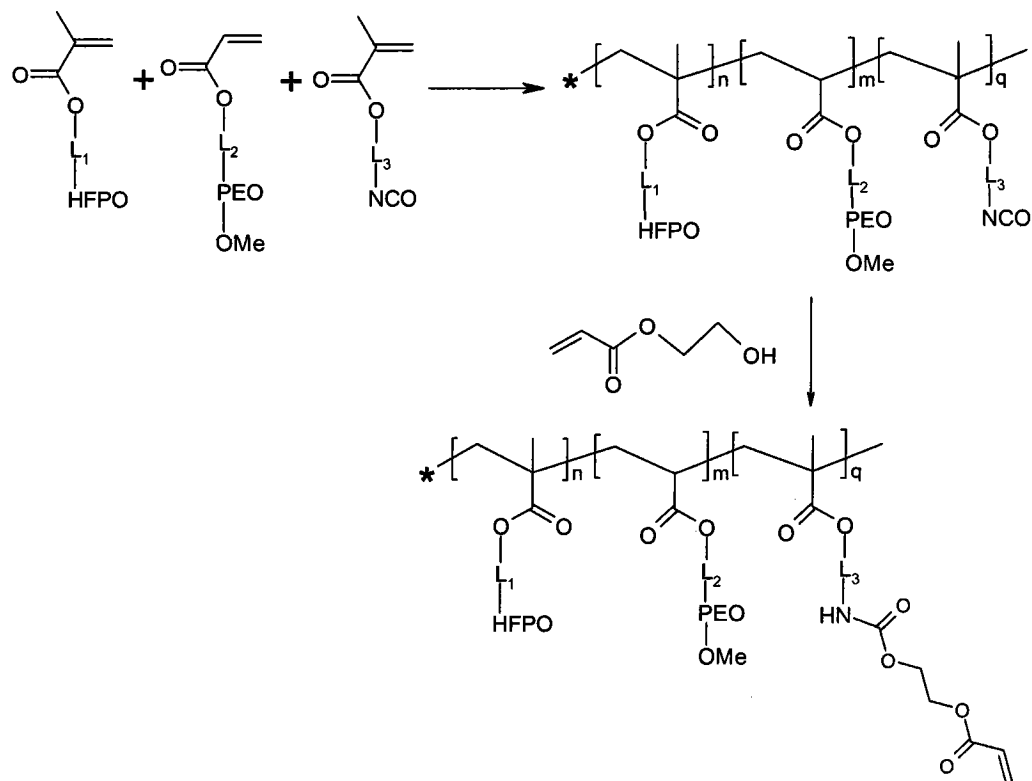
[0112] 其中 Me 为甲基。

[0113] 可用的 MM^A-R^A 的例子包括(但不限于): $CH_2 = CHC(O)-OC_2H_4-OH$, $CH_2 = CMeC(O)-OC_2H_4-OH$, $CH_2 = CHC(O)-OC_3H_6-OH$, $CH_2 = CMeC(O)-OC_3H_6-OH$, $CH_2 = CHC(O)-OC_4H_8-OH$, $CH_2 = CMeC(O)-OC_4H_8-OH$, $CH_2 = CHC(O)-NHC_2H_4NHCH_3$, $CH_2 =$

$\text{CMeC}(\text{O})-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})-\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHCH}_3$ 和 $\text{CH}_2=\text{CMeC}(\text{O})-\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHCH}_3$ 。

[0114] 在另一个优选的实施例中,全氟聚醚(甲基)丙烯酸酯单体首先与聚(烯化氧)(甲基)丙烯酸酯单体和其他具有反应性异氰酸酯基团的(甲基)丙烯酸酯单体 MM^{A} 聚合。获得的具有反应性异氰酸酯基的全氟聚醚聚合物还与 $\text{R}^{\text{B}}-(\text{X})_{\text{s}}$ 反应,其中 R^{B} 为选自羟基或胺基的异氰酸酯反应性基团。

[0115]



[0116] 可用的具有异氰酸酯反应性基团的烯键式化合物, $\text{R}^{\text{B}}-\text{X}$, 包括(但不限于): $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CMeC}(\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})-\text{OC}_3\text{H}_6-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CMeC}(\text{O})-\text{OC}_3\text{H}_6-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})-\text{OC}_4\text{H}_8-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CMeC}(\text{O})-\text{OC}_4\text{H}_8-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CMeC}(\text{O})-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHCH}_3$ 和 $\text{CH}_2=\text{CMeC}(\text{O})-\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHCH}_3$, $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})-(\text{OC}_2\text{H}_4)_e-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CMeC}(\text{O})-(\text{OC}_2\text{H}_4)_e-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})-(\text{OC}_3\text{H}_6)_e-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CMeC}(\text{O})-(\text{OC}_3\text{H}_6)_e-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})-(\text{OC}_4\text{H}_8)_e-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CMeC}(\text{O})-(\text{OC}_4\text{H}_8)_e-\text{OH}$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_e-\text{C}_2\text{H}_4\text{NHMe}$, $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_2=\text{CH-Ph-CH}_2\text{OH}$ 。

[0117] 该类型的其他典型反应序列在即将出现的实例(例如共聚物 D 和 J 的合成)中进行阐明。

[0118] 分子量可以由反应条件进行控制,例如反应时间、反应温度和引发剂用量等。在二步法中,优选的 i) 全氟聚醚单体; ii) 聚(烯化氧)单体; 和 iii) 任选的其他单体为单烯键式不饱和(如(甲基)丙烯酸酯)单体。还优选的是,相对于 $\text{R}^{\text{B}}-$ 与 R^{A} 之间的反应,(甲基)丙烯酸酯单体 $\text{R}^{\text{B}}-\text{X}$ 是单官能的。然而,通过 $\text{R}^{\text{B}}-\text{X}$ 结合的烯键式不饱和基团的数量(即 r 和 / 或 s)可大于 1,从而使得全氟聚醚聚合物形成多(甲基)丙烯酸酯聚合物。在即将出现的实例中将结合共聚物 D 对典型的合成进行解释。

[0119] 全氟聚醚聚合物的分子量也可以通过添加合适的链转移剂进行控制。链转移剂可

用以促进链终止和限制凝胶形成。可用的链转移剂包括(例如):硫醇和多卤烃。市售的链转移剂例子包括:四溴甲烷、1-己硫醇、1-庚硫醇、1-辛硫醇、1-壬硫醇、1-癸硫醇、1-十二硫醇、1-十八硫醇、1-十五硫醇、1-十六硫醇、叔壬基硫醇、叔十六硫醇、叔十四烷基硫醇、1H, 1H, 2H, 2H-全氟己硫醇和 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基-1-硫醇。

[0120] 特别地,链转移剂可包含其他反应性基团,例如异氰酸酯反应性基团,其可用于在全氟聚醚聚合物的末端处进一步引入可固化的烯键式基团。具有异氰酸酯反应性基团的链转移剂例如(但不限于):3-巯丙基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三乙氧基硅烷、2-巯乙基三乙氧基硅烷、3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷、2-巯基-1-乙醇、6-巯基-1-己醇、11-巯基-1-十一醇、2-巯乙基甲基胺、2-(丁基氨基)乙硫醇、正丁基 3-巯基丙酸酯、巯基乙酸、3-巯基丙酸、4-巯基丁酸、11-巯基十一烷酸和 2-乙基己基 3-巯基丙酸酯。

[0121] 该链转移剂也可包含必需的烯化氧重复。可根据文献中描述的已知步骤完成具有烯化氧重复单元的硫醇链转移剂的制备,例如 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e\text{-H}$ 与 $\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 的酯化作用形成 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e\text{-C(=O)CH}_2\text{SH}$ 。

[0122] 由二步法制备的全氟聚醚(甲基)丙烯酸酯聚合物的多分散性可相对较低。在一些实施例中,多分散性小于 5、4、3、2.5 或 2。全氟聚醚(甲基)丙烯酸酯聚合物的分子量(如由 GPC 确定、相对于聚苯乙烯标准品而言)通常至少为 5,000 克/摩尔。该分子量通常不大于 100,000 克/摩尔。在一些实施例中,该分子量优选在约 6,000 克/摩尔到约 50,000 克/摩尔的范围内。

[0123] 本文所述的全氟聚醚聚合物可用作单层硬质涂膜组合物或双层硬质涂膜组合物的唯一氟化组分。对于需要高耐久性的实施例,单层硬质涂膜组合物通常还包含(如表面改性的)无机粒子。或者,包含无机粒子的硬质涂膜可提供在含有全氟聚醚的表面层之下。单层硬质涂膜的表面层或双层硬质涂膜的基础硬质涂膜的厚度通常为至少 0.5 微米,优选为至少 1 微米,更优选为至少 2 微米。硬质涂膜层的厚度一般不大于 25 微米。优选地,该厚度在 3 微米到 5 微米的范围内。对于双层构造,固化的表面层的厚度通常为至少约 10nm,优选为至少约 25nm。该表面层厚度通常小于约 200nm、100nm 或 75nm。

[0124] 本文所述的全氟聚醚聚合物可单独使用,或者与各种其他氟化物(具有至少一部分选自连接至少一个自由基反应性基团的含氟聚醚、氟代烷基和氟亚烷基)结合使用。当使用第二氟化物时,通常优选的是该第二氟化物也包含 HFPO- 部分。各种氟化材料可与(例如)W02006/102383 中所述的全氟聚醚聚合物材料结合使用。

[0125] 全氟聚醚聚合物的总量占硬质涂膜组合物总固体的重量%范围为 5%到 50 重量%,优选为 10%到 45 重量%,更优选为 20%到 40 重量%。该硬质涂料组合物包含至少 50 重量%、60 重量%、70 重量%、80 重量%、90 重量%或 99.5 重量%的一种或多种烯键式不饱和和粘结剂前体。该粘结剂前体通常为多官能可自由基聚合的单体和/或低聚物,该单体和/或低聚物在硬质涂膜组合物涂布后即可进行光固化。可用的多(甲基)丙烯酸酯单体和低聚物包括(但不限于):

[0126] (a) 含二(甲基)丙烯酰基的化合物,例如:1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇单丙烯酸酯、单甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧化脂肪族二丙烯酸酯、烷氧化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧化己二醇二丙烯酸酯、烷氧化新戊二醇二丙烯酸酯、己内酯修饰的新戊二醇羟基特戊酸二丙烯酸酯、环己

烷二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯、羟基新戊醛修饰的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸四乙二醇酯、三环癸二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯；

[0127] (b) 含三(甲基)丙烯酰基的化合物,例如:甘油三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸酯(如,乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、丙氧基化三丙烯酸酯(如,丙氧基化甘油三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯；

[0128] (c) 含更高官能度(甲基)丙烯酰基的化合物,例如:双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯和己内酯改性的二季戊四醇六丙烯酸酯。

[0129] 也可采用低聚的(甲基)丙烯酰基化合物,例如:氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯。

[0130] 粘结剂前体可以是上述不同种类的多(甲基)丙烯酸酯单体和低聚物的组合。

[0131] 这种(甲基)丙烯酸酯化合物可从供应商处广泛获得,供应商例如:Sartomer Company(Exton, Pennsylvania);UCB Chemicals Corporation(Smyrna, Georgia);和 Aldrich Chemical Company(Milwaukee, Wisconsin)。

[0132] 在一个实施例中,硬质涂膜可以包含一种或多种如 Bilkadi 等人在美国专利 5,677,050 中所述的 N,N-双取代的丙烯酰胺和/或 N-取代-N-乙烯酰胺单体。该硬质涂膜可以衍生自陶瓷聚合物组合物,该组合物包含约 20%到约 80%的烯键式不饱和单体和约 5%到约 40%的 N,N-双取代丙烯酰胺单体或 N-取代-N-乙烯酰胺单体(基于陶瓷聚合物组合物中固体的总重量)。

[0133] 在一些实施例中,硬质涂膜表面层涂料组合物包含至少 50 重量%、60 重量%、70 重量%、80 重量%、90 重量%或 99.8 重量%的单体,该单体具有至少三个(甲基)丙烯酸酯并优选为至少三个丙烯酸酯基团。

[0134] 用于硬质涂膜表面层或基础硬质涂膜层的可聚合组合物优选地包含表面改性的无机粒子,该无机粒子增加了所得涂层的机械强度和耐久性。这些粒子的形状通常基本上为球形并且粒度相对均一。通过混合两个或更多个基本上单分散的分布,获得可具有基本上单分散的粒度分布或多峰分布的粒子。该无机氧化物粒子通常为非聚集的(基本上不连续),因为聚集可导致无机氧化物粒子的沉淀或硬质涂膜的胶凝。该无机氧化物粒子通常为胶态粒度,平均粒径为约 0.001 到约 0.2 微米,小于约 0.05 微米和小于约 0.03 微米。这些粒度范围有利于无机氧化物粒子分散入粘结剂树脂中,并为陶瓷聚合物提供理想的表面特性和光学清晰度。使用透射电子显微镜对给定直径的无机氧化物粒子的数量进行计数,可以测量无机氧化物粒子的平均粒度。该无机氧化物粒子可大致由或由诸如二氧化硅的单一氧化物组成,或可以包含氧化物的组合(例如二氧化硅和氧化铝),或一种氧化物(其上沉积了另一种氧化物)的核心(或除金属氧化物之外的材料的核心)。二氧化硅是通用的无机粒子。无机氧化物粒子通常以溶胶的形式提供,该溶胶包含无机氧化物粒子在液体介质中的胶态分散体。可以使用多种技术、以多种形式制备该溶胶,多种形式包括:水溶胶(其中水作为液体介质)、有机溶胶(其中有有机液体作为介质)和混合溶胶(其中液体介质

包含水和有机液体),如美国专利 No. 5, 648, 407 (Goetz 等人)、5, 677, 050 (Bilkadi 等人)和 6, 299, 799 (Craig 等人)中所述。可使用水性溶胶(如无定形二氧化硅的水性溶胶)。溶胶一般含有至少 2 重量%、至少 10 重量%、至少 15 重量%、至少 25 重量%、以及通常至少 35 重量%(基于溶胶的总重量)的胶态无机氧化物粒子。胶态无机氧化物粒子的量通常不超过 50 重量%(如 45 重量%)。无机粒子的表面可如 Bilkadi 等人所描述被“丙烯酸酯官能化”。该溶胶也可与粘结剂的 pH 相匹配,并且可以包含抗衡离子或水溶性化合物(如铝酸钠),全部如 Kang 等人所描述' 798。

[0135] 可单独或组合使用各种高折射率无机氧化物粒子,例如:氧化锆(“ ZrO_2 ”)、二氧化钛(“ TiO_2 ”)、氧化铈、氧化铝、氧化锡。也可使用混合的金属氧化物。供高折射率层中使用的氧化锆可以商品名“Nalco00SS008”购自 Nalco Chemical Co. 和以商品名“Buhler 氧化锆 Z-WO 溶胶 (Buhler zirconia Z-WO sol)”购自 Buhler AG Uzwil (Switzerland)。也可如美国专利 No. 6, 376, 590 和 7, 241, 437 中所述制备氧化锆纳米粒子。

[0136] 该硬质涂膜的无机纳米粒子优选地用表面处理试剂进行处理。表面处理纳米粒子可提供聚合物树脂中的稳定分散。优选地,表面处理将稳定纳米粒子,从而使其很好的分散在可聚合的树脂中,形成基本均匀的组合物。此外,使用表面处理试剂可以在至少一部分表面上改性纳米粒子,从而使稳定的粒子在固化过程中可与可聚合的树脂共聚合或反应。表面改性的无机粒子的结合与粒子和可自由基聚合的有机组分的共价结合是一致的,从而提供了更坚固和更均匀的聚合物/粒子网。

[0137] 通常,表面处理试剂具有第一末端和第二末端,第一末端会连接至粒子表面(共价地、离子地或通过强烈的物理吸附),第二末端赋予粒子与树脂的相容性和/或固化过程中与树脂反应的相容性。表面处理试剂的例子包括:醇类、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷和钛酸酯。在某种程度上,优选的处理试剂类型由金属氧化物表面的化学性质决定。对于二氧化硅,优选硅烷,而对于含硅填料,优选其他。对于金属氧化物(例如氧化锆),优选硅烷和羧酸。表面改性可在与单体混合后即完成,或在混合以后完成。就硅烷而言,优选在结合入树脂之前,使硅烷与粒子或纳米粒子表面反应。所需表面改性剂的量取决于若干因素,例如:粒子粒度、粒子类型、改性剂分子量重量%和改性剂类型。通常,优选为大约单层的改性剂附接到粒子表面。所需的附接工序或反应条件也取决于所用的表面改性剂。对于硅烷,优选的是,在高温的酸性或碱性条件下表面处理大约 1-24 小时。表面处理试剂(例如羧酸)可以不需要高温或延长时间。

[0138] 适用于组合物的表面处理试剂的代表性实施例包括例如以下的化合物:异辛基三甲氧基硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基氨基甲酸酯、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、

[0139] 3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、

[0140] 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三

异丙烯氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙氧基乙基三甲氧基硅烷、疏丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、月桂酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEAA)、 β -羧乙基丙烯酸酯(BCEA)、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧苯基乙酸,以及它们的混合物。

[0141] 胶态分散体中的粒子的表面改性可通过各种已知的方法实现,例如美国专利 No. 6, 376, 590 和 7, 241, 437 所述。

[0142] 进行环开口聚合反应的环状官能团一般包含杂原子,例如氧、硫或氮,优选为含氧(例如环氧基)的三元环。

[0143] 优选的表面改性试剂的组合包含至少一个具有官能团的表面改性试剂,该官能团可与可聚合树脂的有机组分(如具有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基的有机组分)发生共聚,以及包含可充当分散剂的第二两亲性改性试剂,例如聚醚硅烷。第二改性试剂优选为含氧化烯烃的改性试剂,该改性试剂可任选地与可聚合组合物的有机组分进行共聚。

[0144] 表面改性的胶态纳米粒子基本上可完全冷凝。含非二氧化硅、完全冷凝的纳米粒子的结晶度(如隔离的金属氧化物粒子一样测量)通常大于 55%,优选地大于 60%,更优选地大于 70%。例如,结晶度的范围可高达约 86%或更高。通过 X 射线衍射图案技术可以测定结晶度。冷凝的晶体(如氧化锆)纳米粒子具有高折射率,而无定形纳米粒子的折射率通常较低。

[0145] 为方便固化,本文所述的可聚合组合物还可以包含至少一个自由基热引发剂和/或光引发剂。通常,如果存在这样的引发剂和/或光引发剂,其包含小于约 10 重量%,更通常地小于约 5%的可聚合组合物(基于可聚合组合物的总重量)。自由基固化技术为本领域所熟知,且包括(例如)热固化方法以及辐射固化方法(如电子束或紫外线辐射)。关于自由基热和光聚合技术的更多细节可见于(例如)美国专利 No. 4, 654, 233(Grant 等人)、4, 855, 184(Klun 等人)和 6, 224, 949(Wright 等人)。可用的自由基热引发剂包括(例如):偶氮化合物、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂,以及它们的组合。可用的自由基光引发剂包括(例如)已知在丙烯酸酯聚合物的 UV 固化中使用的自由基光引发剂,如 W02006/102383 中所述。

[0146] 形成硬质涂膜制品或硬质涂膜保护膜的方法包括提供(如光可透射的)基层层和提供位于(可任选地预处理的)基层层上的组合物。干燥该涂料组合物以去除溶剂,然后进行固化,例如暴露在所需波长的紫外线辐射下(如使用 H-灯或其他灯),优选在惰性气氛(小于 50 份每一百万氧气)或电子束中进行。或者,可通过以下方式形成可转移的硬质涂膜:将组合物涂布至隔离衬垫,至少部分固化,随后使用热转移或光辐射应用技术将其从隔离层转移至基底。

[0147] 使用常规的膜应用技术,可将组合物作为单层或多层直接涂布到制品或膜基底上。尽管形成连续纤维网卷的形式对于膜基底通常是方便的,但涂料也可涂敷到单个的片材上。

[0148] 使用多种技术可将薄涂层涂敷到光学基底上,多种技术包括:浸涂、正向辊涂法及逆向辊涂法、线绕棒涂和模具涂布法。模具涂布机(除了别的以外)包括:刮刀涂布机、槽式涂布机、滑动式涂布机、液压轴承涂布机、滑动幕式涂布机、降幕式涂布机和挤压式涂布机。许多模具涂布机的类型在文献中有所描述,例如 Edward Cohen

and Edgar Gutoff, Modern Coating and Drying Technology, VCH Publishers, NY 1992, ISBN 3-527-28246-7 (Edward Cohen 和 Edgar Gutoff, 《现代涂布和干燥技术》, VCH Publishers, NY 1992, ISBN 3-527-28246-7) 和 Gutoff and Cohen, Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems, Wiley Interscience, NY ISBN 0-471-59810-0 (Gutoff 和 Cohen, 《涂布和干燥缺陷》: 操作问题故障诊断, Wiley Interscience, NY ISBN 0-471-59810-0)。

[0149] 硬质涂膜涂料组合物可布置在光泽的表面或哑光表面上。哑光膜相比典型的光泽膜, 通常具有更低的透射性和更高的雾度值。例如, 根据 ASTM D1003 测量的雾度一般为至少 5%、6%、7%、8%、9% 或 10%。然而根据 ASTM D 2457-03 在 60° 测量时, 光泽表面的光泽度通常为至少 130, 哑光表面光泽度小于 120。

[0150] 可对表面进行粗燥化或纹理化从而得到哑光表面。可用本领域中所知的各种方法实现此目的, 方法包括用合适的经过珠抨击或者说是粗糙化的工具压印低折射率表面, 以及将组合物固化于合适的粗糙母板, 如美国专利 No. 5, 175, 030 (Lu 等人) 和 5, 183, 597 (Lu) 中所述。

[0151] 也可通过添加合适大小的粒子填料 (例如硅砂或玻璃珠) 到组合物中, 制备哑光的低折射率和高折射率涂层。这种哑光粒子通常显著大于表面改性的低折射率粒子。例如, 平均粒度通常在约 1 到 10 微米的范围内。这种哑光粒子的浓度可在至少 2 重量% 到约 10 重量% 的范围内, 或更大。浓度小于 2 重量% (如 1.8 重量%、1.6 重量%、1.4 重量%、1.2 重量%、1.0 重量%、0.8 重量%、0.6 重量%) 时, 该浓度通常不足以产生所需的光泽度降低 (即雾度)。

[0152] 一种典型的哑光膜可以商品名 “N4D2A” 从 U. S. A. Kimoto Tech (Cedartown, Georgia) 商购获得。

[0153] 硬质涂膜表面对棉绒的引力还可通过包含抗静电剂来降低。例如, 防静电涂层可在涂布硬质涂膜前涂覆到 (如可任选地预处理的) 基底上。防静电层的厚度通常为至少 20nm, 一般不大于 400nm、300nm 或至 200nm。

[0154] 防静电涂层可包括至少一种导电性聚合物作为抗静电剂。各种导电性聚合物是已知的。可用的导电性聚合物的例子包括聚苯胺及其衍生物、聚吡咯、聚噻吩及其衍生物。一种特别合适的聚合物为聚 (乙烯二氧噻吩) (PEDOT), 例如与聚 (苯乙烯磺酸) 掺杂的聚 (乙烯二氧噻吩) (PEDOT:PSS), 可以商品名 “BAYTRON P” 从 H. C. Starck (Newton, MA) 商购获得。该导电性聚合物可以低浓度添加到磺基聚酯分散体中, 以提供防静电组合物, 该组合物提供了良好的防静电性能和良好的粘附力 (特别是针对聚酯和醋酸纤维素基底)。

[0155] 在其他实施例中, 防静电涂层或硬质涂膜组合物可包含导电性的含金属粒子, 例如金属或半导体金属氧化物。这种粒子也可描述为粒度或缔合的微粒粒度大于 1nm 并小于 200nm 的纳米粒子。结晶半导体金属氧化物的各种颗粒状、标称的球形、细小粒子是已知的。这种导电性粒子一般为掺杂适当供体杂原子或含氧不足的二元金属氧化物。优选的掺杂的导电性金属氧化物颗粒状粒子包括掺杂 Sb 的氧化锡、掺杂 Al 的氧化锌、掺杂 In 的氧化锌和掺杂 Sb 的氧化锌。

[0156] 各种防静电粒子可以水性和溶剂型分散体商购获得。可使用的氧化铟锡 (ATO) 纳米粒子分散体包括: 以商品名 “纳米 ATO S44A (Nano ATOS44A)” (固体含量 25 重量%, 水)

购自 Air Products 的分散体、购自 Advanced Nano Products Co.Ltd. (ANP) 的 30nm 和 100nm(固体含量 20 重量%,水)分散体、也可购自 ANP 的 30nm 和 100nm 的 ATO IPA 溶胶(30 重量%)、以商品名“CPM10C”(固体含量 19.1 重量%)购自 Keeling&Walker Ltd 的分散体和以商品名“SN-100D”(固体含量 20 重量%)从 Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd 商购获得的分散体。还有,氧化铟锡 (AZO) IPA 溶胶 (20nm, 固体含量 20.8 重量%)可以商品名“CELNAX CX-Z210IP”、“CELNAX CX-Z300H”(水溶液)、“CELNAX CX-Z401M”(甲醇溶液)和“CELNAX CX-Z653M-F”(甲醇溶液)购自 Nissan Chemical America(Houston TX)。

[0157] 对于纳米粒子抗静电剂,该抗静电剂以至少 20 重量%的量存在。对于导电性无机氧化物纳米粒子,固体含量可高达 80 重量%,以用于折射率改性。使用导电性聚合物抗静电剂时,一般优选尽可能少用,这是由于导电性聚合物在可见区域具有强吸收。因此,浓度一般不大于 20 重量%的固体含量,优选地小于 15 重量%。在一些实施例中,导电性聚合物的量在 2 重量%到 5 重量%(基于干燥的防静电层的固体)范围内。

[0158] 本发明的制品可利用多种基底。合适的基底材料包括玻璃,以及热固性或热塑性聚合物,例如聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯(如聚甲基丙烯酸甲酯或“PMMA”)、聚烯烃(如聚丙烯或“PP”)、聚氨酯、聚脂(如聚对苯二甲酸乙二醇酯或“PET”)、聚酰胺、聚酰亚胺、酚醛树脂、纤维素二醋酸酯、三乙酸纤维素、聚苯乙烯、苯乙烯丙烯腈共聚物、环氧树脂等等。通常会在某种程度上基于预期用途所需的光学和机械性能来选择基底。该机械性能通常将包括:柔韧性、尺寸稳定性和抗冲击性。基底的厚度通常还将取决于预期用途。对于多数应用而言,基底厚度优选为小于约 0.5mm,更优选为约 0.02 到约 0.2mm。优选自支承型聚合物膜。特别优选由聚脂制成的膜,该聚酯例如 PET 或聚烯烃(例如 PP(聚丙烯)、PE(聚乙烯)和 PVC(聚氯乙烯))。使用常规的制片技术可使聚合物材料成型为膜,例如通过挤制加工和任选的挤制膜的单轴定向或双轴定向。可处理基底以提高基底与硬质涂膜层之间的粘附力,例如化学处理、电晕处理(例如空气或氮气电晕处理)、等离子体、火焰处理或光化辐射。如果需要,可将任选的粘结层或底漆涂敷到基底和/或硬质涂膜层上以增加层间粘合力。

[0159] 各种已知的透光性光学膜包括(但不限于):多层光学膜、微结构膜(例如逆向反射片材和增亮膜)、(如反射或吸收)偏振膜、漫射膜、以及(如双轴)延迟膜和补偿膜(如美国专利申请公开 No. 2004/0184150 中所述)。

[0160] 由这种硬质涂膜制成的硬质涂膜或保护膜适合用于各种制品,例如光学显示器和显示面板。

[0161] 术语“光学显示器”或“显示面板”可指任何常规的光学显示器,包括(但不限于)多-字符多-线路显示器(例如液晶显示器(“LCD”))、等离子显示器、前投和背投显示器、阴极射线管(“CRT”)和标牌,以及单字符或二进制显示器(例如发光二极管(“LED”)、信号灯和开关)。这种显示面板暴露的表面可称为“透镜”。本发明对具有观测表面(易受油墨钢笔、记号笔和其他标记工具、擦拭布、纸张物品等等的触摸和接触影响)的显示器特别有用。

[0162] 本发明的保护性涂层可应用在各种便携式和非便携式信息显示器制品上。这些制品包括 PDA、手机(包括组合 PDA/手机)、LCD 电视(直接照明式和侧光式)、触感屏、手表、汽车导航系统、全球定位系统、测深仪、计算器、电子书、CD 和 DVD 播放器、投影电视屏、计算

机显示器、笔记本电脑显示器、仪器仪表、仪表板面罩、标牌（例如图形显示器等等）。观测表面可以具有任何常规的尺寸和形状，可以是平面的或非平面的，但优选的是平板显示器。该涂料组合物或涂覆膜也可用在多种其他制品上，例如相机镜头、眼镜镜片、双筒望远镜镜片、反光镜、逆向反射片材、汽车窗、建筑物窗户、火车窗户、轮船窗户、飞机窗户、车辆头灯和尾灯、展示柜、公路路面标记（如凸形的）和道路标记带、高架投影仪、立体声音箱门、立体声罩、表蒙，以及光盘和磁光记录盘等等。

[0163] 各种永久级和可拆除级的粘合剂组合物可涂敷至（如保护膜基底）的相对侧（即涂覆至硬质涂膜），使得制品可易于安装到（如显示器）表面上。合适的粘合剂组合物包括（如氢化的）嵌段共聚物，例如可以商品名“科腾 G-1657 (Kraton G-1657)”从 Kraton Polymers (Westhollow, Texas) 商购获得的产品，以及其他（如相似的）热塑性橡胶。其他示例性粘合剂包括丙烯酸类粘合剂、聚氨酯类粘合剂、有机硅类粘合剂和环氧类 粘合剂。优选的粘合剂具有足够的光学质量和光稳定性，使得粘合剂不会随时间或风化作用变黄，以致降低光学显示器的视觉效果。可使用多种已知的涂层技术涂覆粘合剂，例如转移涂布、刮涂、旋涂、模具涂布法等等。典型的粘合剂在美国专利申请公开 No. 2003/0012936 中有所描述。若干此类粘合剂可以商品名 8141、8142 和 8161 从 3M Company (St. Paul, MN) 商购获得。

[0164] 术语表

[0165] 对于以下给出定义的术语，以这些定义为准，除非在权利要求书或说明书中的其他地方另外给出了不同的定义。

[0166] 如本文所用，“重量%”指除溶剂外的固体组分的总和。除非另外说明，材料的浓度通常参照有机组合物（即添加无机纳米粒子之前）的固体重量%表示。

[0167] “单价全氟聚醚部分”指具有一端被全氟烷基封端的全氟聚醚链。

[0168] 以端值表述的数值范围包括归入范围内的所有数字（如范围 1 到 10 包括 1、1.5、3.33 和 10）。

[0169] 本发明的对象和优点还将通过下文的实例进一步阐明，但是在这些实例中列举的某些材料及其数量，以及其他条件和详细信息，不应解释为对本发明的过分限制。

[0170] 全氟聚醚单体

[0171] 如实例中所用的“HFPO-”，除非另外指明，是指甲酯 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)OCH_3$ (HFPO-C(O)CH₃) 的端基 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$ ，其中 a 平均为约 6.84，平均分子量为 1314g/mol。其根据美国专利 No. 3, 250, 808 (Moore 等人) 中所报道的方法进行制备，通过分馏法纯化。

[0172] HFPO-氨基甲酸酯丙烯酸酯溶液，作为对照物，根据专利申请 No. 11/277162 (63541US002HFPO 氨基甲酸酯 1) 制备。

[0173] $HFPO-C(O)N(H)CH_2CH_2OC(O)CMe = CH_2$ (“HFPO-MAr”) (平均分子量为 1344)，通过与美国专利公开 No. 2004-0077775 (代理人案卷号 57823) (提交于 2002 年 5 月 24 日，名称为“Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated Polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith (包含氟化聚合物的含氟化合物组合物和其纤维底物的处理)”，适用于 (HFPO)_x-甲基丙烯酸酯的合成) 中所述相似的工序进行制备。

[0174] CN4000，氟化的丙烯酸酯低聚物，Sartomer (Exton, PA)。

[0175] 具有烯化氧重复单元的单体

[0176] MeO-PEO-MAr-1100, $\text{CH}_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{C}(\text{O})\text{CMe}=\text{CH}_2$, 分子量约 1100, Aldrich;

[0177] MeO-PEO-Ar-454, $\text{CH}_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$, 分子量约 454, Aldrich;

[0178] HO-PEO-MAr-360, 聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯, 数均分子量=约 360, Aldrich;

[0179] SR604, 聚丙二醇单甲基丙烯酸酯, Sartomer (Exton, PA);

[0180] PEGDA: 聚(乙二醇)二丙烯酸酯, 分子量约 700, Aldrich;

[0181] (甲基)丙烯酸酯单体

[0182] IEM, $\text{OCNC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CMe}=\text{CH}_2$, Aldrich;

[0183] HEMA, $\text{CH}_2=\text{CMeCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, Aldrich;

[0184] HEA, $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, Aldrich;

[0185] SR399, 二季戊四醇五丙烯酸酯, Sartomer (Exton, PA);

[0186] SR444, 季戊四醇三丙烯酸酯, Sartomer (Exton, PA);

[0187] 共聚有机硅单体

[0188] 聚二甲基硅氧烷封端的甲基芳氧基丙基, 分子量约 500-700, Gelest;

[0189] A-189, $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OMe})_3$, 可购自 Silquest 的链转移剂;

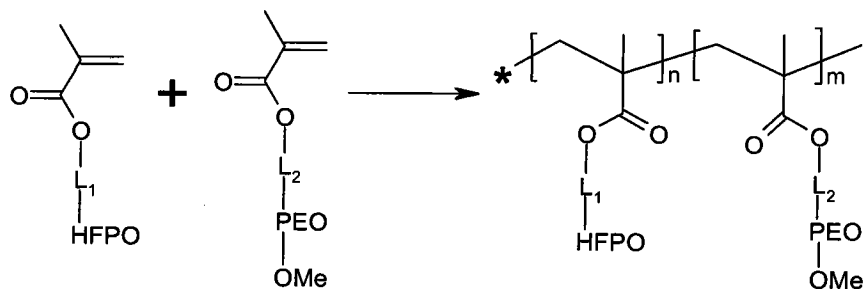
[0190] 2-巯基乙醇, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 可购自 Aldrich。

[0191] Vazo 52 和 Vazo 67, 热引发剂, DuPont (DE)。

[0192] 制备可聚合的全氟聚醚聚合物

[0193] 1. 共聚物 A (缺少可聚合的(甲基)丙烯酸酯基团)在具有搅拌棒的 4 盎司瓶子中, 填充 4.377g HFPO-MAr (分子量约 1344)、7.0g MeO-PEO-MAr (分子量约 1100, Aldrich)、1.0g Silquest A-189、0.35g Vazo 67 和 40g MEK。溶液用 N_2 充溢一分钟。密封瓶子, 使溶液在 70°C 、持续搅拌条件下聚合 24 小时, 获得具有 23.6 重量%的澄清溶液。

[0194]



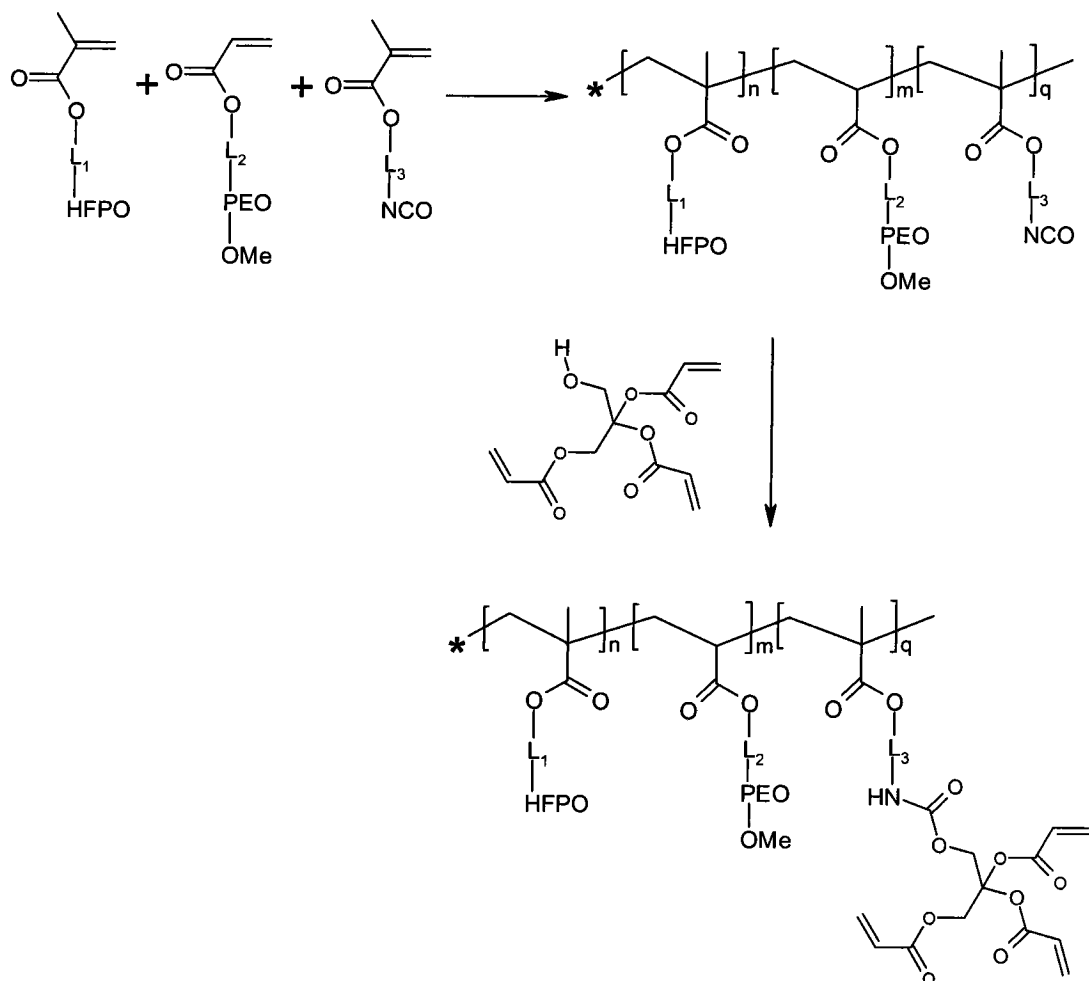
[0195] 2. (甲基)丙烯酸酯共聚物 B 在具有搅拌棒的 4 盎司瓶子中, 填充 4.0g HFPO-MAr (分子量约 1344)、6.0g HO-PEO-MAr (数均分子量约 360, Aldrich)、0.5g Silquest A-189、0.29g Vazo 67 和 40g 乙酸乙酯。溶液用 N_2 充溢一分钟。密封瓶子, 使溶液在 70°C 、持续搅拌条件下聚合 24 小时。在温度冷却到室温后, 添加 2.5g IEM (分子量=155, Aldrich) 和 0.11g 二月桂酸二丁基锡。然后在 70°C 下再搅拌所得溶液 2 小时, 获得具有 25 重量%的澄清溶液。GPC 分析显示分子量=16,800, 数均分子量=8,610, $P=1.95$ 。

[0196] 3. (甲基)丙烯酸酯共聚物 C 在具有搅拌棒的 4 盎司瓶子中, 填充 8.0g HFPO-MAr (分子量约 1344)、8.0g MeO-PEO-Ar (分子量约 454, Aldrich)、4g 2-甲基丙烯酸羟乙酯、0.216g Silquest A-189、0.765g Vazo 67 和 60g 乙酸乙酯。溶液用 N_2 充溢一分钟。

密封瓶子,使溶液在 70℃、持续搅拌条件下聚合 24 小时。在温度冷却到室温后,添加 4.76g IEM(分子量=155,Aldrich)、14.3g 乙酸乙酯和 0.11g 二月桂酸二丁基锡。然后在 70℃下再搅拌所得溶液 2 小时,获得具有 25 重量%的澄清溶液。GPC 分析显示分子量=22,800;数均分子量=8,500,P=2.68。

[0197] 4.(甲基)丙烯酸酯共聚物 D 在具有搅拌棒的 4 盎司瓶子中,填充 4.0g HFPO-MAr(分子量约 1344)、4.06g MeO-PEO-Ar(分子量约 454,Aldrich)、2.0g IEM、0.5g Silquest A-189、0.2g Vazo 67 和 40g 乙酸乙酯。溶液用 N₂ 充溢一分钟。密封瓶子,使溶液在 70℃、持续搅拌条件下聚合 24 小时。在温度冷却到室温后,添加 4.6g SR 444(Sartomer (Exton, PA)) 和 0.1g 二月桂酸二丁基锡 (IV)。然后在 70℃下再搅拌所得溶液 2 小时,获得具有 27 重量%的澄清溶液。

[0198]



[0199] 5.(甲基)丙烯酸盐共聚物 E 在具有搅拌棒的 4 盎司瓶子中,填充 4g HFPO-MAr(分子量约 1344)、4.06g MeO-PEO-Ar(数均分子量约 454,Aldrich)、2g IEM、0.5g Silquest A-189、0.2g Vazo 67 和 40g 乙酸乙酯。溶液用 N₂ 充溢一分钟。密封瓶子,使溶液在 70℃、持续搅拌条件下聚合 24 小时。在温度冷却到室温后,添加 1.49g 2-羟乙基丙烯酸酯(Aldrich) 和 0.1g 二月桂酸二丁基锡 (IV)。然后在 70℃下再搅拌所得溶液 2 小时,获得具有 22 重量%的澄清溶液。

[0200] 6.(甲基)丙烯酸酯共聚物 F 在具有搅拌棒的 4 盎司瓶子中,填充 4.0g HFPO-MAr(分子量约 1344)、4.0g SR604、2.0g 2-甲基丙烯酸羟乙酯、0.1g Silquest

A-189、0.235g Vazo 67 和 30g 乙酸乙酯。溶液用 N_2 充溢一分钟。密封瓶子,使溶液在 70°C 、持续搅拌条件下聚合 24 小时。在温度冷却到室温后,添加 2.38g IEM(Aldrich)、7.16g 乙酸乙酯和 0.1g 二月桂酸二丁基锡(IV)。然后在 70°C 下再搅拌所得溶液 2 小时,获得具有 25 重量%的澄清溶液。

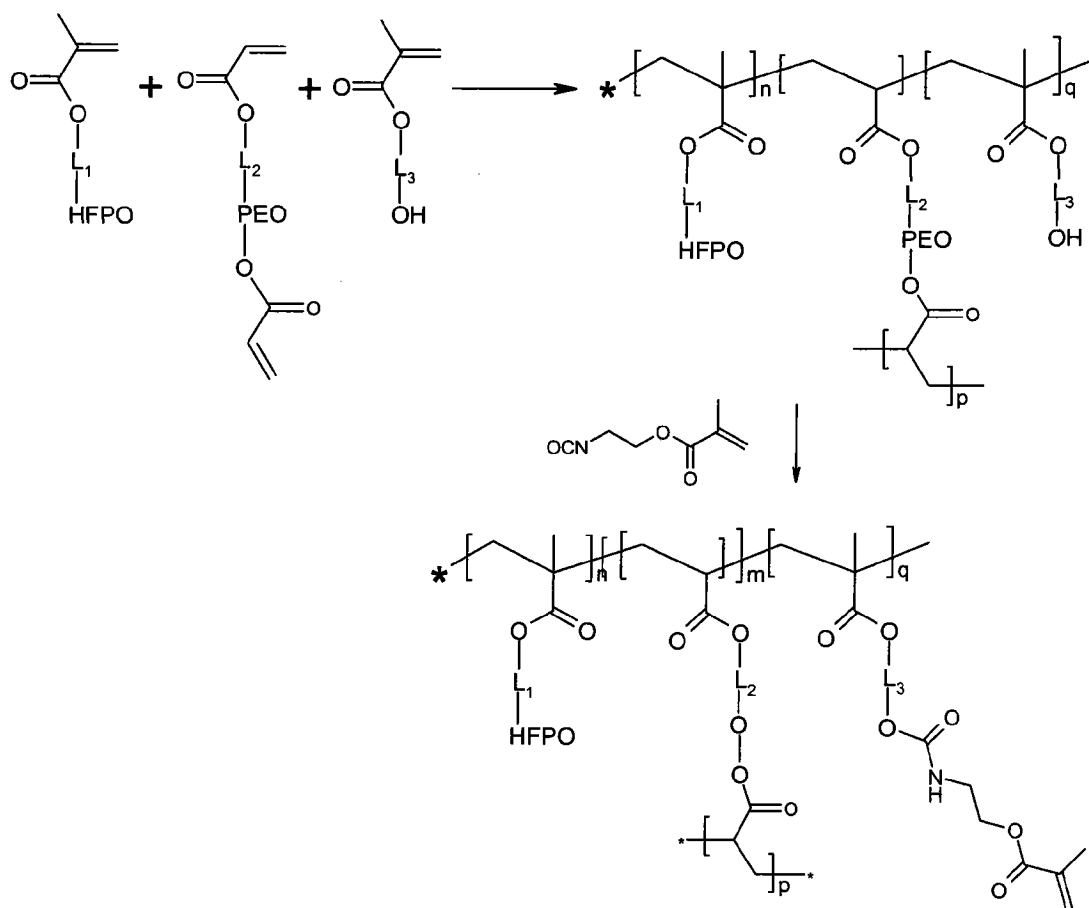
[0201] 7. (甲基)丙烯酸酯共聚物 G 在 12 盎司的广口玻璃瓶中,将 4.2gHFP0-MAr(分子量约 1344)、6.5g 聚(乙二醇)二丙烯酸酯(分子量约 700, Aldrich)、1.1g 二季戊四醇五丙烯酸酯(SR399(Sartomer, PA))、1.0g Vazo 52(DuPont(DE)) 和 88g 乙酸乙酯混合在一起。溶液用 N_2 充溢一分钟。密封瓶子,使溶液在 80°C 、持续搅拌条件下聚合 1 小时,获得具有 11.8 重量%的澄清溶液。然后将此溶液保存在冰箱中(4°C)。

[0202] 9. (甲基)丙烯酸酯共聚物 H 在 12 盎司的广口玻璃瓶中,将 4.0gCN4000(Sartomer(PA))、6.0g 聚(乙二醇)二丙烯酸酯(分子量约 700, Aldrich)、1.0g 二季戊四醇五丙烯酸酯(SR399, Sartomer(PA))、1.0gVazo 52(DuPont(DE)) 和 88g 乙酸乙酯混合在一起。溶液用 N_2 充溢两分钟。密封瓶子,使溶液在 80°C 、持续搅拌条件下聚合 2.5 小时,获得具有 11 重量%的澄清溶液。然后将此溶液保存在冰箱中(4°C)。

[0203] 10. (甲基)丙烯酸酯共聚物 I 在 12 盎司的广口玻璃瓶中,将 3.7gHFP0-MAr(分子量约 1344)、6.4g 聚(乙二醇)二丙烯酸酯(分子量约 700, Aldrich)、1.28g 2-羟乙基甲基丙烯酸酯(Aldrich)、1.0g Vazo 52(DuPont(DE)) 和 87.8g 乙酸乙酯混合在一起。溶液用 N_2 充溢两分钟。密封瓶子,使溶液在 80°C 、持续搅拌条件下聚合 3 小时,获得澄清溶液。在温度冷却下来后,添加 1.526g IEM(分子量=155, Aldrich) 和很少几滴二月桂酸二丁基锡。然后在室温下再搅拌所得溶液 2 小时,产生具有 13.6 重量%的澄清溶液。然后将该溶液保存在冰箱中(4°C)。

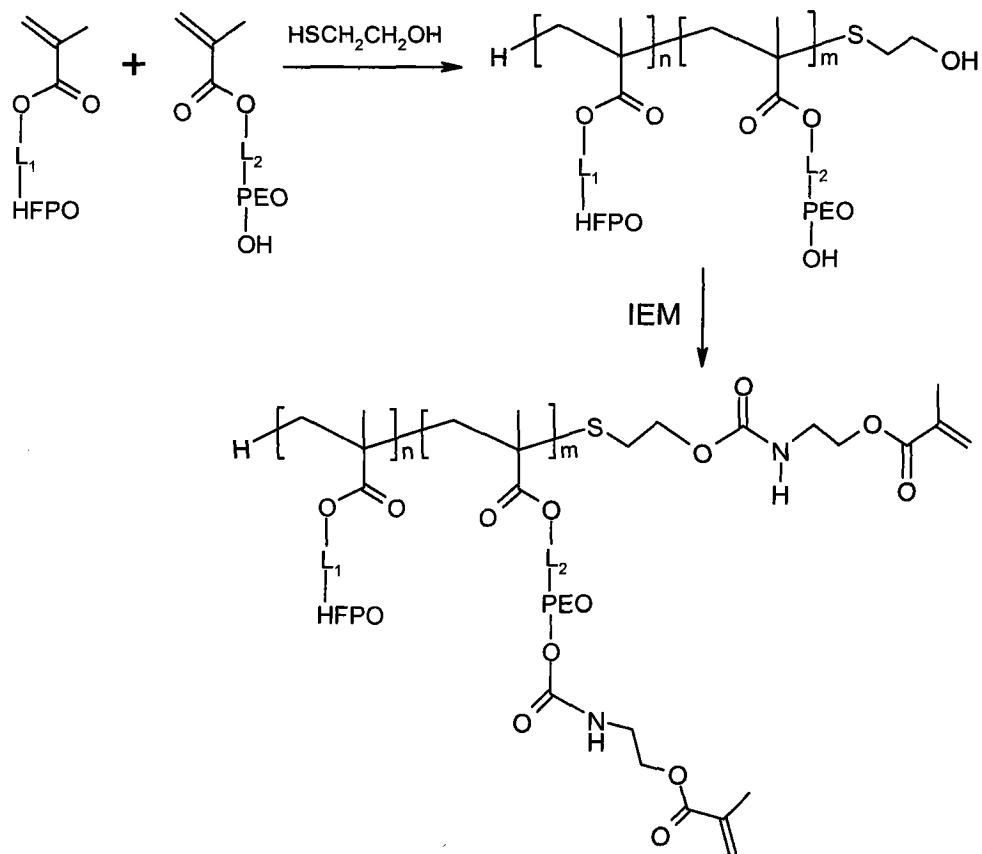
[0204] 11. (甲基)丙烯酸酯共聚物 J 在 12 盎司的广口玻璃瓶中,将 4gHFP0-MAr(分子量约 1344)、5g 聚(乙二醇)二丙烯酸酯(分子量约 700, Aldrich)、2.4g HO-PEO-MAr(数均分子量约 360, Aldrich)、1.0gVazo 52(DuPont(DE)) 和 87.8g 乙酸乙酯混合在一起。溶液用 N_2 充溢两分钟。密封瓶子,使溶液在 80°C 、持续搅拌条件下聚合 3 小时,获得澄清的溶液。在温度冷却下来后,添加 1.03g IEM(分子量=155, Aldrich) 和很少几滴二月桂酸二丁基锡。然后在室温下再搅拌所得溶液 2 小时,获得具有 12.4 重量%的澄清溶液。然后将该溶液保存在冰箱中(4°C)。

[0205]



[0206] 12. (甲基)丙烯酸酯共聚物 K

[0207]



[0208] 在具有搅拌棒的 4 盎司瓶子中, 填充 4.0g HFPO-MAr(分子量约 1344)、6.0g HO-PEO-MAr(数均分子量约 360, Aldrich)、0.3gHSC₂H₄OH、0.30g Vazo 67 和 40g 乙酸乙酯。溶液用 N₂ 充溢一分钟。密封瓶子, 使溶液在 70℃、持续搅拌条件下聚合 24 小时。在温度冷却到室温后, 添加 2.5g IEM(分子量=155, Aldrich) 和 0.10g 二月桂酸二丁基锡。然后在 70℃ 下再搅动所得溶液 2 小时, 获得具有 23.8 重量% 的澄清溶液。

[0209] 制备 3M 906 硬质涂膜

[0210] 实例中使用的陶瓷聚合物硬质涂膜基础组合物, 按照(授予 Bilkadi 等人的)美国专利 No. 5,677,050 中第 10 列, 第 25-39 行和实例 1 中所述进行制备。

[0211] 测试方法:

[0212] 光学性能测量: 雾度(%H)和透射性(%T)由雾度仪(Haze-GardPlus)(BYK-Gardner USA(Columbia, MD))测量。

[0213] 钢丝棉(SW)测试: 通过使用能够在膜表面上振荡(使用橡胶垫圈)固定在触笔上的钢丝棉的机械设备, 在涂层方向的幅材横向上测定固化膜的耐磨性。触笔以超过 10cm 宽的扫描宽度、3.5 次擦拭/秒的速率振荡, 其中“1 次擦拭”定义为单程通过 10cm。触笔具有直径为 1.25 英寸(3.2cm)的平坦、圆柱形几何形状。设备装备有平台, 其上放置重量以增加触笔垂直施加至膜表面的力。钢丝棉可以商品名“#0000-超细(#0000-Super-Fine)”购自 Rhodes-American(Homax Products 的一个部门)(Bellingham, Washington), 并可直接使用。对每个实例的单个样品进行测定, 记录施加到触笔的重量(以克计)和测试过程中使用的擦拭次数。然后对膜进行目测并使用以下标准对膜的耐刮擦性进行评级:

[0214] 测试的质量等级由表面存在的刮痕线条数量确定。指定四种质量等级: 分别为: NS 代表无明显刮痕线条, SS 代表有很少(1 到 3 条)刮痕线条, S 代表有较多刮痕线条(3 到 10 条), HS 代表有明显的连续刮痕线条。

[0215] 使用 1kg 和 100 次擦拭测定每个样品的耐久性。

[0216] 接触角(CA): 进行水和十六烷接触角的测试之前, 通过手动搅拌将固化在基底上的涂层在 IPA 中洗涤 1 分钟。在视频接触角分析仪上(可以产品编号 VCA-2500XE 购自 AST Products(Billerica, MA)), 直接使用试剂级十六烷(Aldrich)和经过滤系统(可购自 Millipore Corporation(Billerica, MA))过滤的去离子水执行测试。报告的值是对至少三个液滴的左侧面和右侧面进行测试后, 所得测定值的平均值。对于静态接触角的测量而言, 液滴体积为 5mL, 对于前进接触角和后退接触角而言为 1-3mL。对于十六烷, 只报告前进接触角和后退接触角, 因为发现静态接触角和前进接触角几乎相等。

[0217] 斥墨性测试: 本测试用于测量基底上的固化涂层的斥墨性。使用三福记号笔(Sharpie marker)(购自 Sanford(Bellwood, IL))在涂覆的聚碳酸酯牙斑的表面画线条。针对外观和排斥黑色三福记号笔(Sharpie marker)的能力对样品进行评级。

[0218]

斥墨性测试评级	
等级	描述
1	油墨珠结成不连续半球形小滴
2	油墨珠结成不连续的细长小滴

[0219]

3	油墨线条狭窄且不连续
4	油墨线条连续且不狭窄

[0220] 纤维素雾度测试：制备好涂覆的 PET 膜后，使其在环境温度和 50% +/-10% 相对湿度的条件下适应 24 小时，以允许对其充电。适应完成后，用 Simco“Viper”静电中和枪清洁每个涂覆的 PET 样品，去除所有粉尘。然后将 0.35 克的 α -纤维素 (C-8002) (购自 Sigma Chemical Company (St. Louis, MO)) 涂覆到涂层顶部 7cm 直径的区域中。倾斜涂覆膜来回若干次以使纤维素均匀地涂覆在 7cm 直径的测试区域中。然后抖落过量的纤维素，根据 ASTM D1003 测量涂层加上纤维素的雾度。

[0221] 表面电阻测量使用装备有 PRF-911 同心环夹具的 ProStat (Bensenville, IL) PRS-801 电阻系统实施。根据随仪器提供的文件，将测量值乘以 10，把以欧姆为单位的输出值转换为欧姆 / 平方。表面电阻率的测量在 30-40% 的环境实验室湿度下进行。在单个膜基底上进行三次测量，记录平均测量结果。

[0222] 包含可聚合的全氟聚醚聚合物添加剂的硬质涂膜涂料组合物

[0223] 配方 #1- 在广口玻璃瓶中，通过搅拌将 50g 硬质涂膜涂层溶液（固体含量 50%）、2.0g 共聚物 A（以 23.6 重量%溶于 MEK 中）和 28g 乙酸乙酯混合在一起。

[0224] 配方 #2-5- 根据配方 1 制备涂层溶液，但添加 2.0g 共聚物 B-E（以固体含量 20 ~ 25 重量%溶于乙酸乙酯中）。

[0225] 比较例 1 和 2

[0226] 对比配方 #1 (CF-1)：

[0227] 在小的广口玻璃瓶中，将 5g 硬质涂膜涂层溶液（固体含量 50 重量%）和 3.0g 乙酸乙酯混合在一起。

[0228] 对比配方 #2 (CF-2)：

[0229] 在小的广口玻璃瓶中，将 100g 硬质涂膜溶液（固体含量 50 重量%）、0.45g HFPO- 氨基甲酸酯丙烯酸酯（溶于 MEK 中，固体含量 30%）和 3.0g 乙酸乙酯混合在一起。

[0230] 使用 #12 缠线棒（购自 RD Specialties (Webster, NY)）将涂层溶液涂覆到 PET 膜（以商品名“聚酯薄膜 618 (Melinex 618)”购自 DuPont）的预处理侧面上。然后将所得膜在烘箱里以 90℃ 干燥 1 分钟，再使用装备有 H- 灯的 Fusion UV Systems Inc. 的 Light-Hammer 6UV (Gaithersburg, Maryland) 处理器固化，操作条件为：氮气气氛、100% 灯功率、以 30 英尺 / 分钟的线速度通过 2 次。

[0231] 表 1：PET 基底上固化的硬质涂膜表面层的性能

[0232]

配方 编号#	添加剂	水接触角静态/ 前进/ 后退	十六烷 接触角 前进/ 后退	初始 斥墨性	钢丝棉耐 久性	钢丝棉测 试后的斥 墨性
					1kg/100 次擦拭	
CF1	无	NM*	NM	4	NS**	4
CF2	HFPO-氨基甲酸 酯丙烯酸酯 1	101/109/73	63/57	1	NS	1
1	共聚物 A	105/108/64	70/60	1	NS	4
2	共聚物 B	107/119/82	70/64	1	NS	1
3	共聚物 C	105/113/74	68/58	1	NS	1
4	共聚物 D	106/115/77	69/63	1	NS	1
5	共聚物 E	106/115/78	69/62	1	NS	1
6	共聚物 F	107/116/83	69/64	1	NS	1

[0233] * :NM,因排斥不良而未测量 ;** :NS,无刮痕。

[0234] 如表 1 所示,所有具有全氟聚醚聚合物添加剂的硬质涂膜与没有含氟化合物添加剂的硬质涂膜相比,表现出极好的水、油和油墨排斥性。除配方 #1 外的所有配方表现出极好的钢丝棉 (SW) 测试耐久性,表明添加剂中可交联的 (甲基) 丙烯酸酯基团对实现良好的耐久性非常重要。

[0235] 制备“AS PET”膜将硬质涂膜涂覆到按照以下方式形成在 PET 上的防静电层上:混合 970.8g 去离子水、19.23g PEDOT/PSS (Baytron[®] P,购自 H. C. Starck,固体含量 1.3 重量%)、7.5g 表面活性剂 (Tomadol[®] 25-9,购自 Tomah Products,以 10 重量%溶于去离子水)和 2.5g 正甲基吡咯烷酮,制备涂层溶液。将此深蓝色溶液 (PEDOT/PSS 含量 0.025 重量%)涂覆到预处理的 5 密耳 PET 膜 (根据美国专利 6,893,731B2 的实例 29 制备)上。

[0236] 对于纤维素表面引力测试,使用 #12 缠线棒 (购自 RD Specialties (Webster, NY)) 将涂层溶液涂覆到聚酯薄膜 618PET (Melinex 618PET) 和“AS PET”膜上。然后将所得膜置于烘箱中,以 90℃干燥 1 分钟,再按照上文所述进行固化。

[0237] 表 2 :PET 和 AS PET 基底上固化的硬质涂膜表面层的纤维素表面引力

[0238]

配方编号 #	基底	纤维素测定 H%	基底 *	纤维素测试 * H%
CF1	PET	6	AS PET	2 ~ 3
CF2	PET	30	AS PET	20
1	PET	4	AS PET	1
2	PET	4	AS PET	1
3	PET	5	AS PET	2
4	PET	7	AS PET	4
5	PET	11	AS PET	6
6	PET	9	AS PET	3

[0239] 如表 2 所示,具有全氟聚醚聚合物添加剂 (CF2) (缺少烯化氧重复单元) 的硬质涂膜相比于没有任何全氟聚醚聚合物添加剂 (CF1) 的硬质涂膜,其雾度呈现显著的增加。然而,由具有聚 (烯化氧) 重复单元的全氟聚醚聚合物 (即配方 #1-6) 制备的硬质涂膜呈现出低棉绒引力。

[0240] 配方 #7-在广口玻璃瓶中,通过搅拌将 50g 3M 906 硬质涂膜溶液 (50 重量%)、3.0g

HFPO/PEG 共聚物 F 溶液（以 11.8 重量%溶于乙酸乙酯中）和 27g 乙酸乙酯混合在一起。

[0241] 配方 #8-10- 根据配方 6 制备此配方,但添加制备的 3.0g 共聚物 G-J 的乙酸乙酯溶液。

[0242] 使用 #12 缠线棒将涂层溶液配方 7-11 涂覆到 PET 的预处理侧面上,然后按照上文所述进行干燥和固化。

[0243] 表 3 :PET 基底上的固化硬质涂膜表面层的性能

[0244]

配方 编号 #	添加剂	水接触角 静态 / 后退	十六烷 接触角 前进 / 后退	初始 斥 墨性	钢丝棉耐 久性 1kg/100 次 擦拭	钢丝棉 测试后 的斥墨 性
CF2	HFPO-氨基 甲酸酯丙 烯酸酯 1	101/109/73	63/57	1	NS	1
7	共聚物 G	106/116/82	70/66	1	NS	2
8	共聚物 H	102/113/88	66/60	1	NS	2
9	共聚物 I	108/117/87	69/62	1	NS	1
10	共聚物 J	107/119/83	70/63	1	NS	1

[0245] 对于纤维素测试,使用 #12 缠线棒（购自 RD Specialties(Webster, NY)）将涂层溶液配方 #7-11 涂覆到聚酯薄膜 618PET (Melinex 618PET) 和“AS PET”膜上,然后按照上文所述进行干燥和固化。

[0246] 表 4 :PET 和 AS PET 基底上固化的硬质涂膜表面层的纤维素表面引力

[0247]

配方编号 #	基底	纤维素测试 H%	基底 *	钢丝棉测试后的 纤维素测试 *H%
CF1	PET	6	ASPET	2 ~ 3
CF2	PET	30	ASPET	20
7	PET	6	ASPET	2
8	PET	5	ASPET	3
9	PET	6	ASPET	3
10	PET	7	ASPET	2

[0248] 配方 #11-13

[0249] TM-CH-1 防静电硬质涂膜溶液可从 Sumitomo Osaka Cement 商购获得。该材料包含以总固体含量 30 重量%溶于混合溶剂体系（包含甲基乙基酮、双丙酮醇和水）中的掺杂铈的氧化钨锡 (ATO) 纳米粒子和 UV 固化树脂。

[0250] 在 TM-CH-1 涂层的总固体含量为 1.1 重量%的条件下,添加共聚物 B、共聚物 D 和共聚物 H 制备该配方。

[0251] 例如,添加 8.5g TM-CH-1 防静电硬质涂膜溶液到小广口瓶中,然后添加 0.275g 共聚物 B 溶液（以 11.8 重量%溶于乙酸乙酯）。搅拌溶液,使其混合均匀。

[0252] 然后使用 #12 缠线棒（购自 RD Specialties(Webster, NY)）将所得溶液涂覆到“聚酯薄膜 618 (Melinex 618)”预处理 PET 膜的顶部。然后将所得膜置于烘箱中以 70℃干燥 2 分钟,再使用装备有 H- 灯的 Fusion UV Systems Inc. 的 Light-Hammer 6UV (Gaithersburg, Maryland) 处理器固化,操作条件为 :氮气气氛、100%灯功率、以 30 英尺 / 分钟的线速度通过 2 次。

[0253] 比较例 3 和 4

[0254] 对比较方 #3 (CF3) :

[0255] 直接使用提供的 TM-CH-1 溶液。

[0256] 对比较方 #4 (CF4) :

[0257] 在小的广口玻璃瓶中,将 8.5g TM-CH-1 硬质涂膜溶液、0.45g HFPO-氨基甲酸酯丙

烯酸酯（溶于 MEK 中，固体含量 30%）混合在一起。

[0258] 按照上文所述涂覆并固化涂层溶液。

[0259] 表 5 :PET 基底上的固化硬质涂膜表面层的性能

[0260]

配方编号#	添加剂	水静态/前进/后退接触角	十六烷前进/后退接触角	斥墨性	钢丝棉耐久性	钢丝棉测试后的斥墨性
CF3	无	NM	NM	4	NS	4
CF4	HFPO-氨基甲酸酯丙烯酸酯 1	110/118/93	69/63	1	NS	1
12	共聚物 G	103/108/69	65/54	1	NS	1
13	共聚物 H	102/111/89	66/62	1	NS	1
14	共聚物 B	106/117/83	69/62	1	NS	1

[0261] 表 6 :PET 基底上固化的硬质涂膜表面层的纤维素表面引力

[0262]

配方编号 #	基底	表面电阻（欧姆 / 平方）	纤维素测试 H%
CF3	PET	5.7×10^9	2
CF4	PET	9.7×10^9	17
12	PET	6.4×10^9	1
13	PET	5.5×10^9	2
14	PET	8.7×10^9	1