

[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 02822074.9

[51] Int. Cl.

C09D 183/00 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08G 77/00 (2006.01)

C08G 65/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100402618C

[22] 申请日 2002.9.5 [21] 申请号 02822074.9

[30] 优先权

[32] 2001.11.8 [33] US [31] 10/007,556

[86] 国际申请 PCT/US2002/028312 2002.9.5

[87] 国际公布 WO2003/040247 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·穆尔

鲁道夫·J·达姆斯

弗兰切斯卡·M·菲厄夫斯

吉多·P·皮耶森斯

[56] 参考文献

US6273348B1 2001.8.14

US4024306A 1977.5.17

US5922787A 1999.7.13

CN1170950A 1998.1.21

US4085137A 1978.4.18

CN1284105A 2001.2.14

US5306758A 1994.4.26

审查员 孙 红

[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 樊卫民 郭国清

权利要求书 2 页 说明书 31 页

[54] 发明名称

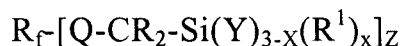
包括氟化聚醚硅烷部分缩合物的涂料组合物
及其应用

[57] 摘要

本发明公开了一种组合物，其包括至少一种氟化聚醚硅烷化合物、一种或多种非氟化物，和/或它们的部分缩合物，所述硅烷化合物中每分子包含多氟聚醚链段和至少两个可水解硅烷基团，所述非氟化物中每分子包含至少两个可水解基团。该组合物给基质提供持久的防水性、防油性和防污性。

1. 一种组合物，所述组合物包括：

A. 至少一种具有下式的氟化聚醚硅烷化合物，



其中， R_f 表示多价多氟聚醚链段， Q 表示有机的二价连接基团， R^1 表示 C_1 - C_8 烷基， Y 表示可水解基团， R 表示氢或具有 1-4 个碳原子的烷基，其中 R 是相同或不同的， z 是 2、3 或 4，且 x 是 0 或 1；和

B. 足量的一种或多种四烷氧基硅烷。

2. 根据权利要求 1 的组合物，所述组合物还包括交联剂 (C)，其中交联剂 (C) 是元素 M^1 的化合物，所述 M^1 选自 Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、Sn 和 Zn，所述交联剂 (C) 中每分子还包括至少一个可水解基团和至少一个能够参与交联反应的反应性官能团。

3. 根据权利要求 1 的组合物，其中在组分 (A) 中的可水解基团是相同或不同的，所述基团独立地选自卤化基团、烷氧基、酰氧基、芳氧基或聚氧化烯基。

4. 根据权利要求 1 的组合物，其中多氟聚醚链段包括全氟化重复单元，所述全氟化重复单元选自 $-(C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2CF(Z)O)-$ 、及其组合，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，所有这些基团是直链、支链或环状的，包含 1 至 9 个碳原子和 0 至 4 个氧原子，其中 n 是 1 至 12 的数值。

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

6. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述组合物还包括有机溶剂，

以组合物总重量计，组分（A）的含量为 0.01wt%至 5wt%，组分（B）的含量为 0.01wt%至 5wt%。

7. 根据权利要求 1 的组合物，其中组分（A）与组分（B）的重量比是 1:1 至 1:10。

8. 由权利要求 1 定义的组合物经部分缩合反应得到的组合物。

9. 处理基质的方法，所述方法包括将权利要求 1 定义的组合物涂覆至所述基质的至少部分表面上。

包括氟化聚醚硅烷部分缩合物的涂料组合物及其应用

本发明涉及包括至少一种氟化聚醚硅烷化合物和一种或多种非氟化物的组合物，所述硅烷化合物每分子中包含多氟聚醚链段和至少两个可水解硅烷基团，所述非氟化物中每分子包含至少两个可水解基团。本发明还涉及包括一种部分缩合物的组合物，所述部分缩合物是通过在氟化聚醚硅烷化合物和每分子中包含至少两个可水解基团的一种或多种非氟化物之间的缩合反应得到的，所述硅烷化合物每分子中包含多氟聚醚链段和至少两个可水解硅烷基团。本发明还涉及该组合物在为基质提供持久防水、防油和防污中的应用。

过去，为了使基质具有排斥性能而进行了多种尝试。例如，美国专利 4,687,707(EP-A-0166363)公开了一种具有防污性能的低反射透明材料，所述材料包括带有涂层的透明基质，所述涂层包括一薄层具有多氟或全氟碳链的含氟硅化物的缩合产物。

WO99/03941 涉及一种涂料物质，它包括至少一种通式为 $R_aMZ_b(a=0-3; b=1-4; a+b=3,4)$ 的化合物 (A) 和至少一种通式为 $R'_xMZ_y(x=1-3, y=1-3, x+y=3,4)$ 的化合物 (B) 的缩合物，其中 R 是不可水解有机基团，M 是选自元素周期表中第 III 至 V 主族或第 II 至第 IV 副族的元素，Z 是可水解基团，至少一个 R' 包含通过至少两个原子与 M 分开的全氟聚醚结构，至少一个 R 不同于至少一个 R'。该组合物用于为基质如多孔性聚合物提供疏油性。

美国专利 5,739,369(EP-A-0738771)涉及一种水溶性表面处理剂，它包括 (A) 含氟烷基的烷氧基硅烷和 (B) 含氨基的烷氧基硅烷以及任选的 (C) 含烷基的烷氧基硅烷的反应产物。将该试剂用水稀释形成用于处理玻璃和其它基质的溶液，赋予它们以性能，如防水性。

美国专利 5,919,886 涉及用于得到弹性体的含氟有机硅化合物，以及包含该化合物的室温下可固化的硅组合物。

美国专利 5,306,758(EP-A-0433070)公开了氟碳基、可固化、可交联的组合物以及由它制成的涂料，该涂料能够用于形成低表面能防粘衬底。

美国专利 5,922,787(EP-0797111)涉及包含烷氧基硅烷化合物的组合物，该硅烷化合物带有全氟聚醚基团。该组合物可以用于形成防污膜。

然而，我们研究的结果表明，尽管有些已知的表面涂料能够提供合格的初始排斥性能，但是由于涂层的磨损，经常出现排斥性能的损失。

因此，希望提供一种能够对基质提供非常持久的防水、防油和/或防污涂层的涂料组合物。特别是，希望提供一种耐用的涂料，其中即使在磨损条件下，也基本上保持初始的排斥性能。此外，该涂料组合物优选以对环境友好的方式涂覆和使用，并且能够以可靠的、便利的和费用有效的方式制造。另外，希望涂料在暴露于 UV 光时具有良好的耐久性，即当暴露于 UV 光时，排斥性能基本上没有降低。此外，希望得到透光涂料，特别是当用该组合物处理透明基质如玻璃时。还希望在无需对涂覆基质进行高温热处理的情况下，得到所需的排斥性能。

发明简述

一方面，本发明提供了一种组合物，其包括 (A) 一种或多种氟化聚醚硅烷化合物，所述硅烷化合物每分子中包括多氟聚醚链段和至少两个硅烷基团 $-\text{Si}(\text{Y})_{3-x}(\text{R}^1)_x$ ，其中 R^1 表示烷基，Y 表示可水解基团，

x 是 0 或 1; 和 (B) 足够量的一种或多种 M 的非氟化物, M 选自 Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、Sn 和 Zn, 并且每分子包含至少两个可水解基团。另一方面, 本发明提供了 (A) 和 (B) 的反应产物。

另一方面, 本发明提供了由上面定义的组合物部分缩合而得到的组合物。在本发明中, “部分缩合” 和 “部分缩合物” 是指, 混合物中一些可水解基团发生反应, 同时留下足量的可供缩合反应的可水解基团。一般来说, 部分缩合物是指, 至少 20%, 优选至少 30%, 更优选至少 50% 的可水解基团仍然可供缩合反应。

又一方面, 本发明还提供了一种处理基质的方法, 该方法包括将上述组合物涂覆至至少部分基质表面上的步骤。本发明的氟化物组合物可以用于处理基质, 并且能够赋予这种基质以防油性、防水性和/或防污性。

该组合物一般在低涂覆量下有效并具有良好的耐久性。该组合物被特别用于赋予基质如陶瓷、玻璃、不可氧化物(inox)和镀铬钢以防水和/或防油性。

又一方面, 本发明还提供了组合物, 由它能够容易地制备上述组合物。该组合物包括组分 (A) 和 (B), 基本上没有水。“基本上没有水” 是指组合物不包含水, 或者水的含量非常低以致于该组合物中不发生组分 (A) 和 (B) 之间的反应。优选的是, 这些组合物中也不包含酸或碱催化剂, 一般包含一定量有机溶剂以得到均相混合物。

本发明中, 术语 “均相混合物” 是指, 室温下该组合物在至少 24 小时, 优选 1 个月内是稳定的。然而, 在没有出现大量沉淀或相分离的情况下, 可能出现一些浑浊。

本发明中, 术语 “可水解基团” 是指这样一种基团, 该基团或者

在合适条件下能够直接进行缩合反应，或者在合适条件下能够水解，由此生成能够进行缩合反应的化合物。合适的条件包括酸性或碱性的含水条件，任选地存在缩合催化剂。

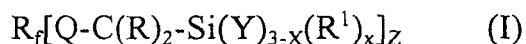
因此，本发明中所用术语“不可水解基团”是指在合适条件下不能够直接进行缩合反应，或者在上述用于水解可水解基团的条件下不能够进行水解的基团。

本文中所用术语“足够量”的化合物是指，化合物的量大于用于促进某些反应（如缩合反应）所必需的化合物的催化量。因此，包括足够量该化合物的组合物一般使该化合物作为反应物，因此所得产物至少是由部分该化合物组成的。

发明详述

组分（A）包括至少一种氟化聚醚硅烷化合物，该硅烷化合物每分子中包含多氟聚醚链段和至少两个硅烷基团 $-\text{Si}(\text{Y})_{3-x}(\text{R}^1)_x$ ，其中 R^1 表示烷基（例如 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 伯烷基或仲烷基），Y表示可水解基团，x是0或1。

优选地，组分（A）是具有通式（I）的氟化聚醚硅烷化合物，



其中， R_f 表示多价多氟聚醚链段，Q表示有机的二价连接基团， R^1 表示烷基（优选包含1—8个碳原子，更优选1—4个碳原子），Y表示可水解基团，R表示氢或具有1—4个碳原子的烷基，并且R可以相同或不同，x是0或1，z是2、3或4。优选两个R基团都是氢。

可水解基团Y可以相同或不同，在合适条件下，如在酸性或碱性的含水条件下一般能够水解，使得氟化硅烷化合物接着能够进行缩合反应。优选地，可水解基团在水解时生成能够进行缩合反应的基团，

如硅烷醇基。

可水解基团的实例包括卤素基团如氯、溴、碘或氟，烷氧基—OR'（其中，R'表示低级烷基，优选包含 1—6 个碳原子，更优选包含 1—4 个碳原子，可以任选地被一个或多个卤原子取代），酰氧基—O(CO)-R''（其中，R''表示低级烷基，优选包含 1—6 个碳原子，更优选包含 1—4 个碳原子，可以任选地被一个或多个卤原子取代），芳氧基-OR'''（其中 R'''表示芳基部分，优选包含 6—12 个碳原子，更优选包含 6—10 个碳原子，任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基独立地选自卤素和 C₁—C₄ 烷基，所述烷基可以任选地被一个或多个卤原子取代）。在上述式中，R'、R''和 R'''可包括支链结构。

合适的可水解基团还包括式—O-A-R³的聚氧化烯，其中 A 是式 (CHR⁴-CH₂O-)_q 的二价亲水基 (a)，其中 q 是 1 至 40，优选 2 至 10 的数值，R⁴ 是氢或甲基，至少 70% 的 R⁴ 是氢，R³ 独立地为氢或具有 1—4 个碳原子的低级烷基，例如美国专利 5,274,159 中所公开的那些基团，该文献引入本文以供参考。

可水解基团的具体实例包括甲氧基、乙氧基和丙氧基、氯和乙酸基。特别优选的可水解基团包括 C₁—C₄ 烷氧基，如甲氧基和乙氧基。如果希望在基质上得到透明涂层，C₂—C₄ 烷氧基是优选的。

在表示氟化聚醚硅烷的上式 (I) 中，二价多氟聚醚基团 R_f 可以包括直链、支链和/或环状结构，它们可以是饱和的或不饱和的，包含一个或多个链中 (catenary) 氧原子 (即一个或多个不相邻的 -CF₂- 基团可以被 -O- 基团代替)。R_f 优选是全氟基团 (即所有 C—H 键都被 C—F 键代替)。更优选地，它包括选自 -(C_nF_{2n}O)-、-(CF(Z)O)-、-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-、-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-、-(CF₂CF(Z)O)-、及其组合的全氟重复单元，其中重复单元一般无规、嵌段或交替排列，并且任选地包括 -(C_nF_{2n})- 和 -(CF(Z))- 单元，其中 n 是 1 至 12 的数值，优选 1 至 4 的数

值。 R_f 还可包括环状全氟基团，例如环状- C_6F_{10} -基团。

在这些重复单元中，Z 是全氟烷基、含氧的全氟烷基、全氟烷氧基、或氧取代的全氟烷氧基，所有这些基团可以是直链、支链或环状的，优选具有约 1 至约 9 个碳原子和 0 至约 4 个氧原子。包含由这些重复单元组成的聚合部分的全氟聚醚的实例公开在美国专利 5,306,758(Pellerite)中。

在一个实施方案中，二价全氟聚醚基团的近似平均结构包括 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$ ，其中 m 的平均值为 0 至约 50， p 的平均值为 0 至约 50，前提条件是 m 和 p 不同时为 0； $-CF(CF_3)-(OCF_2CF(CF_3))_pO-R'_f-$ 、 $-O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF[(CF_3)-$ 、 $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ 和 $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3-$ ，其中 R'_f 是包含一个或多个碳原子的二价全氟亚烷基，并且任选地包含链中 O 或 N。在这些近似平均结构中， 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。由于这些物质是聚合物，因此这些化合物在合成后是以适合使用的混合物的形式存在。重复单元一般无规、嵌段或交替排列。

由于是合成的，因此这些结构一般包括聚合单元的混合物。近似平均结构是这些结构混合物的近似平均结构。此外，全氟重复单元的分布是有规律的或无规律的。

二价连接基团 Q 可以相同或不同，可以包括直链、支链或环状结构，它们可以是饱和的或不饱和的，优选包含 1 至 15 个原子。基团 Q 可以包含一个或多个杂原子（如氧、氮或硫）和/或一个或多个官能团（如羰基、酰胺、氨基甲酸酯或氨基磺酰）。它也可以被一个或多个卤原子取代（优选氟原子），尽管不太希望这样，因为这将造成化合物不稳定。二价连接基团 Q 优选对水解作用基本上稳定。

例如，Q 可以是一般包括 1—15 个碳原子的饱和或不饱和烃基。

优选 Q 是直链烃基，其优选包含 1—10 个碳原子，任选地包含 1—4 个杂原子和/或 1—4 个官能团，更优选地包含至少一个官能团。

合适的连接基团 Q 除了共价键之外还包括下述结构。对于该列表，每个 k 独立地为 0 至约 20 的整数，k' 独立地为 0 至 20，优选 2 至 12，最优选 2 至 6 的整数，R₁' 是氢、苯基或具有 1 至约 4 个碳原子的烷基，R₂' 是 1 至约 20 个碳原子的烷基。

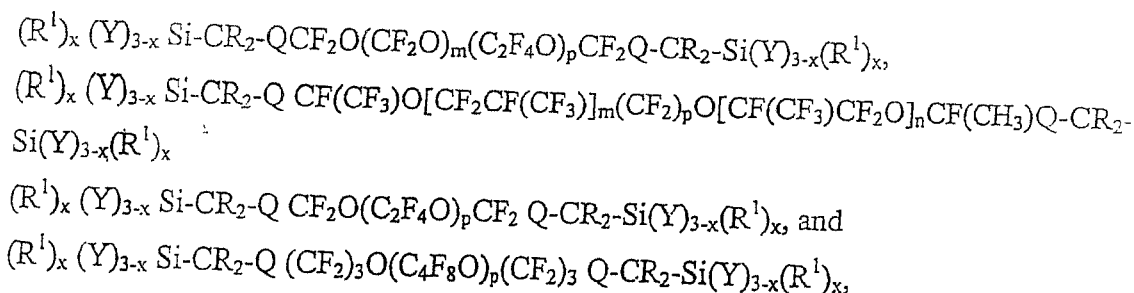
-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-	-CONR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-
-(CH ₂) _k O(O)C-	-CH ₂ CH(OR ₂ ')CH ₂ O(O)C-
-(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _{k'} -	-(CH ₂) _k SC(O)-
-(CH ₂) _k O(CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k O(O)C-
-(CH ₂) _k SO ₂ (CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k OC(O)-
-(CH ₂) _k SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k SO ₂ -
-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(CH ₂) _{k'} -	-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k -
-(CH ₂) _k O(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _{k'} -	-(CH ₂) _k SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _{k'} -
-(CH ₂) _k SO ₂ (CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _{k'} -	-CONR ₁ '(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _{k'} -
-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _{k'} -	-CH ₂ CH(OR ₂ ')CH ₂ C(O)O(CH ₂) _{k'} -
-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _{k'} -	-(CH ₂) _k O(CH ₂) _{k'} -
-OC(O)NR'(CH ₂) _k -	-(CH ₂) _k NR ₁ '-
-C _k H _{2k} -OC(O)NH-	-C _k H _{2k} -NR ₁ 'C(O)NH(CH ₂) _{k'} -
-(CH ₂) _k NR ₁ 'C(O)O(CH ₂) _{k'} -, and	-(CH ₂) _k -

优选的连接基团 Q 是 -C(O)NH(CH₂)₂- 和 -OC(O)NH(CH₂)₂-。

通常使用的式 (I) 化合物，其分子量一般为至少约 650，优选至少约 1000。对于式 I 的说明应理解，组合物包括化合物的混合物，由此所述分子量为分子量的组合。

优选的氟化乙硅烷 (A) 的实例包括，但不限于，下面的近似平

均结构:

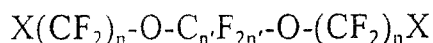


优选地, 在每个氟化聚醚硅烷中, Q 包含氮原子。更优选地, 每分子中至少一个 Q-CR₂-Si(Y)_{3-x}(R¹)_x 基团是 C(O)NH(CH₂)₃Si(OR)₃ 或 OC(O)NH(CH₂)₃Si(OR)₃ (其中, R 是甲基、乙基、聚乙烯氧或它们的混合物)。

式 (I) 的化合物可以利用标准技术合成。例如, 市售的或易于合成的全氟聚醚酯 (或其功能衍生物) 可以与官能化烷氧基硅烷如 3-氨丙基烷氧基硅烷组合, 参见美国专利 3,810,874(Mitsch 等人)。应理解, 可以同样使用除了酯之外的官能团, 以将硅烷基团混入全氟聚醚中。

根据本发明的一个具体实施方案, 这种全氟聚醚酯可以通过直接氟化烃类聚醚二酯来制备。直接氟化涉及将烃类聚醚二酯与 F₂ 接触。因此, 在烃类聚醚二酯上的氢原子将被氟原子取代, 因此通常得到相应的全氟聚醚二酯。直接氟化方法公开在如美国专利 5,578,278 和 5,658,962 中。

适用于制备氟化聚醚硅烷的中间体的实例可以用通式 R_f-X_z 表示, 其中 R_f 同前面式 I 中定义的一样, z 为 2、3 或 4。一种特别有用的中间体可以用下面的通式表示:

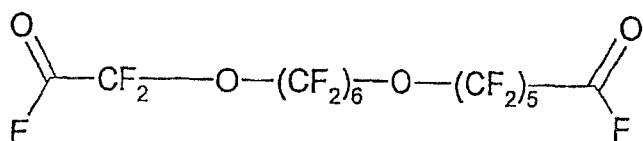
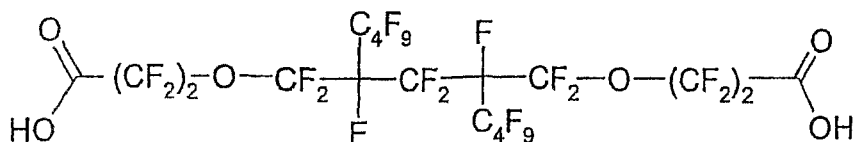
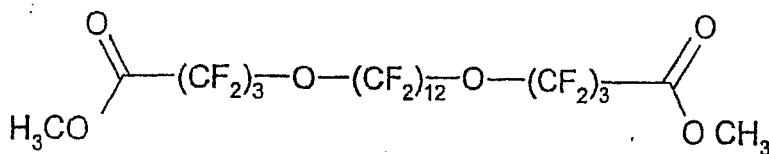
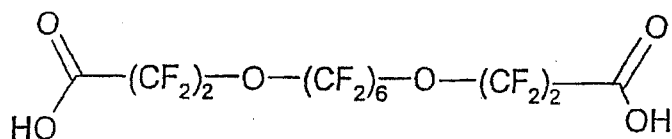


其中, n 为 1 至 6, 优选 1 至 3; n' 为 5 至 12, 优选 5 至 7, X 选自 -COOH、

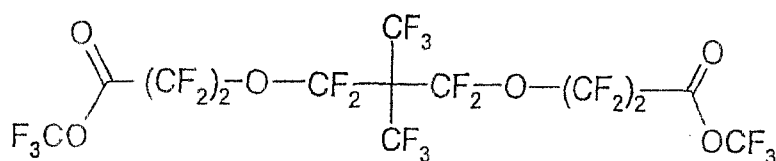
-COOM_{1/v}、-COONH₄、-COOR、-CH₂OH、-COF、-COCl、-COR、CONR'R'、
-CH₂NH₂、-CH₂NCO、-CN、-CH₂OSO₂R、-CH₂OCOR、-OC(O)CH₃、
-CH₂OCOCR'=CH₂、-CONH(CH₂)_mSi(OR)₃ 和 -CH₂O(CH₂)_mSi(OR)₃;

其中, M 是化合价“v”为 1 至 4 的金属原子, 每个 R 独立地选自具有 1 至 14 个碳原子的烷基, 具有 1 至 14 个碳原子的氟烷基, 具有 6 至 10 个环碳原子的芳基, 和具有 1 至 14 个碳原子的含杂原子基团, m 是 1 至 11 的整数; R' 独立地为氢或 R, 前提条件是 R' 不是氟烷基。

具体结构通过下面结构来举例说明:



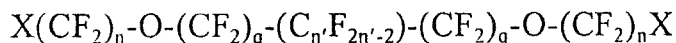
and



对于上述新结构应理解, 其它官能团可以代替那些说明的官能团。例如, -CO₂H 基团可以用上述-COOM_{1/v}、-COONH₄、-COOR、-CH₂OH、-COF、-COCl、-COR、CONR'R'、-CH₂NH₂、-CH₂NCO、-CN、

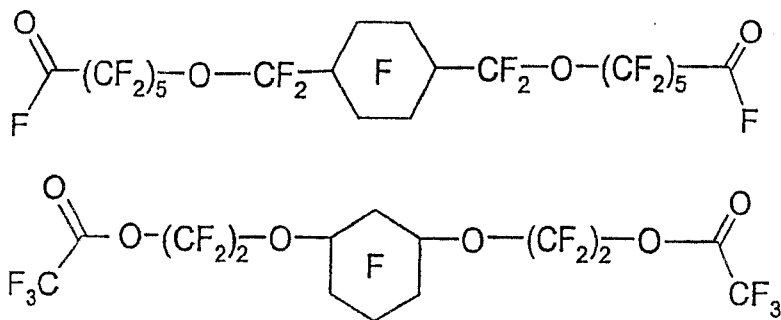
$-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOCR}'=\text{CH}_2$ 、 $\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ 代替。

另一个实施方案是包括下式化合物的组合物：

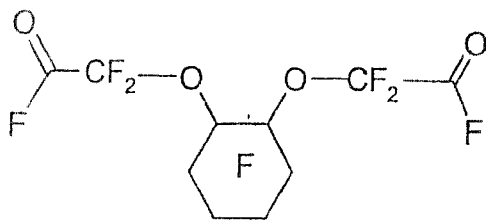


其中， n 为 1 至 6，优选 1 至 3； $\text{C}_{n'}\text{F}_{2n'-2}$ 表示亚环烷基部分，其中 n' 为 5 至 12，优选 6 至 8， X 选自 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOM}_{1/v}$ 、 $-\text{COONH}_4$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{COR}'$ 、 $\text{CONR}'\text{R}'$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{NCO}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOCR}'=\text{CH}_2$ 、 $\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ ；其中 M 是化合价“ v ”为 1 至 4 的金属原子，每个 R 独立地选自具有 1 至 14 个碳原子的烷基，具有 1 至 14 个碳原子的氟烷基，具有 6 至 10 个环碳原子的芳基，和具有 1 至 14 个碳原子的含杂原子基团， q 是 0 或 1， m 是 1 至 11 的整数； R' 独立地为氢或 R ，前提条件是 R' 不是氟烷基。

具体的包含全氟化亚环烷基的结构用下式表示的结构举例说明：



和



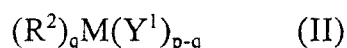
在另一种替换方法中，全氟聚醚二醇可以与官能化烷氧基硅烷如 3-三甲氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯反应。该方法的变化形式公开在

实施例中。在用于处理组合物之前，该物质需要或不需要纯化。

在本发明中，也可以使用化合物（A）的混合物和/或化合物（B）的混合物。

用于本发明的组分（B）包括一种或多种元素 M 的非氟化物，所述非氟化物每分子包含至少两个可水解基团，所述 M 选自 Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、Sn 和 Zn。

在本发明的一个实施方案中，组分（B）包括具有式（II）的化合物：



其中， R^2 表示不可水解基团；M 是化合价为 $p+q$ 的元素，选自 Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、Sn 和 Zn；p 是 3 或 4，这取决于 M 的化合价；q 是 0、1 或 2； Y^1 表示可水解基团。

存在于组分（B）中的可水解基团可以相同或不同，在合适条件下如酸性或碱性的含水条件下一般能够水解，由此使组分（B）能够进行缩合反应。优选地，当水解时，可水解基团生成能够进行缩合反应的基团如羟基。

可水解基团的典型且优选实例包括对应于组分（A）所描述的那些基团。优选地，组分（B）包括四、三或二烷氧基（优选包含 1 至 4 个碳原子）的化合物。

不可水解基团 R^2 可以相同或不同，在上面列出的条件下一般不能进行水解。例如，不可水解基团 R^2 可以独立地选自烷基，如 C_1-C_{30} 烷基，它可以是直链或支链，并且可以包括一个或多个脂肪族环烃结构， C_6-C_{30} 芳基（任选地被一个或多个选自卤素和 C_1-C_4 烷基的取代基取代），或 C_7-C_{30} 芳烷基。

在一个实施方案中，不可水解基团 R^2 独立地选自烷基，如 C_1 — C_{30} 烷基和 C_6 — C_{20} 芳基（任选地被一个或多个选自卤素和 C_1 — C_4 烷基的取代基取代）。

优选的化合物（B）包括其中 M 是 Ti、Zr、Si 和 Al 的那些物质。组分（B）的代表性实例包括四甲氧基硅烷、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、四甲基原钛酸盐、四乙基原钛酸盐、四异丙基原钛酸盐、四正丙基原钛酸盐、四乙基锆酸盐、四异丙基锆酸盐、四正丙基锆酸盐等。更优选的化合物包括 Si、Ti 和 Zr 的 C_1 — C_4 烷氧基衍生物。特别优选的化合物（B）包括四乙氧基硅烷。可以使用一种化合物或化合物（B）的混合物。

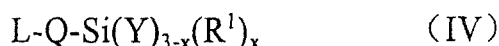
任选地，为了进一步增加涂料的耐久性，组合物可以包括一种或多种交联剂（C）。组分（C）可以选自来自组分（A）和（B）的具有附加官能团的化合物。例如，组分（C）可以包括元素 M^1 的化合物，所述 M^1 选自 Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、Sn 和 Zn，该化合物每分子中包含至少一个可水解基团和至少一个能够参与交联反应的反应性官能团。优选地，所述至少一个可水解基团直接连接到元素 M^1 上。

合适的且优选的可水解基团包括那些对应于组分（A）所提到的基团。如果组分（C）包括多于一个的可水解基团，那么这些基团可以相同或不同。特别优选的可水解基团选自 C_1 — C_4 烷氧基如甲氧基、乙氧基、异丙氧基和（优选）正丙氧基或异丁氧基和（优选）正丁氧基。

反应性官能团是能够参与交联反应的基团，以给由组分（A）、（B）和（C）得到的缩聚产物提供进一步的交联作用。交联反应可以

涉及如辐射、加热或它们的组合。如果组分 (C) 包含多于一种的反应性官能团, 那么这些基团可以相同或不同。其中, 自由基可聚合基团如乙烯基、丙酸酯或甲基丙酸酯基团是特别优选的反应性官能团。

优选的交联剂可以用式 (IV) 表示:



其中, L 表示可以通过缩合或加成反应而进行反应的反应性官能团, 如氨基、环氧基、硫醇或酸酐基, 或者通过自由基聚合而进行反应的反应性官能团; Q、Y 和 R^1 与式 I 中所述相同, x 为 0、1 或 2。

对于式 V, 优选的 Q 是亚烷基 (优选包含 1 至 10, 更优选包含 1 至 6 个碳原子), 亚芳基 (优选包含 6 至 20 个碳原子, 它可以被一个或多个 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基、卤原子或它们的混合物取代), 式 $(\text{-O-R-})_n$ 的氧化亚烷基, 其中 R 独立地选自二价直链或支链低级烷基 (优选包含 1 至 6 个碳原子), n 是 1 至 20 的整数。

对于式 IV, 优选的 R^1 独立地表示烷基, 优选 $\text{C}_1\text{--C}_8$ 烷基 (例如甲基、乙基或丙基) 或包含环烃结构的 $\text{C}_1\text{--C}_8$ 烷基 (如环烷基, 诸如环己基或环戊基), 芳基 (优选包含 6 至 20 个碳原子, 它可以任选地被一个或多个 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基或卤素或它们的混合物取代, 如苯基), 烷芳基 (优选包含 7 至 12 个碳原子), 或芳烷基 (优选包含 7 至 12 个碳原子)。

对于式 IV, Y 是可水解基团。合适的且优选的可水解基团的实例包括对应于组分 (A) 式 I 所提到的那些基团。特别优选的可水解基团包括烷氧基 (优选包含 1 至 4 个碳原子), 如甲氧基和乙氧基。

根据式 (IV) 特别优选的反应性化合物 (其中反应性官能团 L 是通过加成或缩合反应而反应的基团) 包括环氧丙基三甲氧基硅烷、双 (3-氨基丙基三甲氧基甲硅烷基) 胺和氨基丙基三甲氧基硅烷。

可供选择地，L 可以是可自由基聚合的反应性官能团，所述可自由基聚合的基团一般包含能够进行自由基聚合的烯键式不饱和基团。合适的可自由基聚合基团 L 包括，例如由乙烯基醚、乙烯基酯、烯丙基酯、乙烯基酮、苯乙烯、乙烯基酰胺、丙烯酰胺、马来酸酯、富马酸酯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯衍生的部分。其中，优选 α 、 β 不饱和酸的酯和酰胺，如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

当 L 是可自由基聚合的基团时，有机的二价连接基团 Q 可以包含 1 至约 20 个，优选 1 至 10 个碳原子。Q 任选地包含含氧、氮或硫的基团或它们的组合。合适的连接基团 Q 的实例包括直链、支链或环状亚烷基（优选包含 2 至 20 个碳原子），亚芳基（优选包含 6 至 20 个碳原子），亚芳烷基（优选包含 7 至 20 个碳原子），氧化亚烷基，羰基氧化亚烷基，氧羰基亚烷基，羧基酰氨基亚烷基，亚尿烷基（urethanylene）亚烷基，亚尿基亚烷基和它们的组合。

对于式 IV 来说，优选的连接基团 Q 选自亚烷基（优选包含 2 至 20，更优选 2 至 10 个碳原子），氧化亚烷基（优选包含 2 至 20 碳原子和 1 至 10 个氧原子），和羰基氧化亚烷基（优选包含 3 至 20 个碳原子）。

当 L 是可自由基聚合的基团时，式（IV）的化合物的实例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基丙基三甲氧基硅烷。

在对应的缩聚物中这种反应性官能团，优选反应性不饱和基团的存在是有利的，因为在将组合物涂覆在基质上之后，可以进行双重固化，即热或光化学诱导的不饱和有机自由基通过自由基聚合而交联并加热完成缩聚（如从仍然存在的 M-OH 基团上除去水）。当使用不饱

和化合物时，一般另外加入催化剂，用于热和/或光化学诱导涂料组合物的固化，所述涂料组合物被涂覆至合适基质上。特别优选的是加入光聚合引发剂。合适的引发剂有市售，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，二苯甲酮）和得自 Ciba-Geigy 的其它 Irgacure®型光引发剂；得自 Merck 的 Darocur®型光引发剂，二苯甲酮等。

任选使用的热引发剂的实例对于本领域技术人员来说是已知的，其中包括二酰基过氧化物、过氧化二碳酸酯、烷基过酸酯、二烷基过氧化物、过酮缩醛(perketal)、过氧化酮、和烷基过氧化氢形式的有机过氧化物。这种热引发剂的具体实例是过氧化二苯甲酰、叔丁基过苯甲酸酯和偶氮二异丁腈。这些引发剂以本领域技术人员已知的量加入到涂料组合物中。以根据式 V 的化合物计，引发剂的加入量典型地为 0.1wt%至 2wt%。

组合物还包含为涂料提供其它性能如抗微生物性能的添加剂。其实例包括 $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]^+Cl^-$ 。然而，为了不对组合物的防水性能产生负面作用，加入的添加剂优选低于约 10wt%，所述添加剂用于离子化水解存在于组分中的可水解基团。

根据本发明，优选的是，在氟化物组合物中化合物（A）与化合物（B）的重量比为 1：1 至 1：20，特别优选 1：1 至 1：10。本发明的组合物包括足量的组分（B），即大于催化量的含量。典型地，以所用组分的总重量计，组分（B）含量高于 10wt%，更优选高于 25wt%。在特别优选的实施方案中，以所用组分的总重量计，组分（B）含量高于 50wt%。以所用组分的总重量计，组分（C）的含量为 0 至 50wt%，优选 0 至 35wt%。

由于组分 A 和 B（任选还有 C）反应的效果超过了许多组合物，因此即使只有较低含量的氟化聚醚硅烷（组分 A），涂料也能够达到

良好的初始排斥性。因此，本发明的一个优选实施方案使用了 5 至 20wt% 的较昂贵的氟化硅烷，使本发明组合物与其它氟化涂料相比产生了经济上的优势。另外，非常令人惊奇的是，5 至 20wt% 组分 A 的组合物在涂料表面磨损之后较持久地保持了排斥性。

在一个实施方案中，将包括组分 (A) 和 (B) 和任选的 (C)、足量的溶剂、水和酸或碱催化剂的组合物进行混合，并涂覆至合适基质上。当这种涂料在制成之后不久就涂覆至基质上时，组分 (A) 和 (B) 以及任选的 (C) 一般还没有进行缩合反应，或者即使发生了缩合反应，其反应量也低。一般来说，在涂覆之前发生的缩合反应的量将取决于组分 (A) 和 (B) 以及任选的 (C) 的浓度和性质，温度和在制备涂料组合物与涂覆至基质上之间的时间。一般来说，涂料组合物将包含含量分别为 0.01wt% 和 5wt% 之间的组分 (A) 和 (B)，一般自制备起约 3 至 8 小时内涂覆涂料。然而，本发明并不排斥涂覆其中形成了部分缩合物的组合物的可能性。一般来说，当上述涂料组合物在涂覆之前被放置一段时间如超过 1 小时时，可能形成包含部分缩合物的组合物。不管怎样，涂料组合物应当在缩合反应接近完成之前涂覆至基质上。

优选地，水的含量为总组合物重量的 0.1wt% 至 20wt%，更优选为 1wt% 至 10wt%。除了水之外，在涂料组合物中优选使用有机或无机的酸或碱催化剂。

有机酸催化剂包括乙酸、柠檬酸、甲酸、三氟甲磺酸(triflic acid)、全氟丁酸等。无机酸的实例包括硫酸、盐酸等。有用的碱催化剂的实例包括氢氧化钠、氢氧化钾和三乙胺。酸或碱催化剂的用量一般为总组合物重量的约 0.01% 至 10%，更优选 0.05% 至 5%。

本发明的组合物一般包括一种或多种有机溶剂。所用有机溶剂或有机溶剂的混合物必须能够溶解组分 (A)、(B) 和任选的 (C) 的混

合物，以及由于它们的部分缩合而形成的任意部分缩合物。优选地，所用有机溶剂或有机溶剂的混合物能够溶解至少 0.01% 的化合物 (A)、(B)、(C) 和/或其部分缩合物。此外，溶剂或溶剂混合物优选其对水的溶解度为至少 0.1%，优选 1wt%，对酸或碱催化剂的溶解度至少为 0.01%，优选 0.1wt%。如果有机溶剂或有机溶剂混合物不满足这些条件，就可能得不到氟化缩合物、溶剂、水和催化剂的均相混合物。

合适的有机溶剂或溶剂混合物可以选自脂族醇（优选包含 1 至 6 个碳原子）如甲醇、乙醇、异丙醇；酮如丙酮或甲乙酮；酯如醋酸乙酯、甲酸甲酯；和醚如二乙醚。特别优选的溶剂包括乙醇和丙酮。

为了提高起始化合物和/或部分缩合物的溶解度，可以将氟化溶剂与有机溶剂混合使用。这种氟化溶剂一般不适合独自使用，这是因为，除非它们另外包含亲水基团如 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ，否则它们一般不满足对水和酸或碱的溶解度的要求。

氟化溶剂的实例包括氟代烃，如得自 3M 的全氟己烷或全氟辛烷；部分氟代烃，如得自 Solvay 的五氟丁烷，或得自 DuPont 的 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ ；氢氟醚，如得自 3M 的甲基全氟丁基醚或乙基全氟丁基醚。也可以使用这些物质与有机溶剂的各种混合物。

包括化合物 (A)、(B)、任选的 (C) 和/或它们的部分缩合物的组合物在基质上的涂覆量，一般要足以形成防水和防油的涂层。尽管实际上有用的涂层可以更厚，但是该涂层可以极薄，如 1 至 50 个分子层。

能够用本发明组合物以特别有效的方式处理的合适基质包括具有硬表面的基质，所述表面上优选具有能够与化合物 (A)、(B)、任选的 (C) 和/或部分缩合物反应的基团。特别优选的基质包括陶瓷，玻璃，金属，天然和人造石，热塑性材料（如聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳

酸酯、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物如苯乙烯丙烯腈共聚物、聚酯、聚对苯二甲酸乙二酯), 油漆(如在丙烯酸树脂上的油漆), 粉末涂料(例如聚氨酯或混合粉末涂料), 不氧化物, 镀铬钢和木材。有多种制品可以用本发明的氟化物溶液进行有效处理, 以在其上产生防水和防油涂层。其实例包括瓷砖、浴缸或卫浴用品、玻璃淋浴板、建筑玻璃、车辆的多个部件(如镜子或挡风玻璃)、玻璃和陶瓷或搪瓷材料。

对基质的处理使得处理表面由于其防水和防油性能, 更少地留下污物, 更易于清洁。尽管长期暴露或使用并重复清洗, 这种理想性能仍可保持, 这是由于通过本发明组合物可以得到高度耐久性的处理表面。

将上述组合物涂覆至基质上以进行表面处理。涂覆至基质上的化合物(A)、(B)、任选的(C)和/或部分缩合物的量, 一般要足以形成具有防水和防油性的涂层, 如在20°C下与蒸馏水的接触角为至少80°的涂层, 与正十六烷的接触角为至少40°的涂层, 所述接触角都是在干燥并固化涂层之后测定的。

优选地, 在涂覆本发明的组合物之前, 基质应当是清洁的, 以得到最佳特征, 特别是耐久性。也就是说, 在涂覆之前, 要涂覆的基质表面应当基本上没有有机污染物。清洁技术取决于基质的类型, 包括如利用有机溶剂如丙酮或乙醇的溶剂清洗步骤。

涂料组合物一般是较稀溶液, 包含0.01wt%至5wt%、更优选0.03wt%至3wt%、最优选0.05wt%至2wt%的化合物(A)、(B)、任选的(C)和/或部分缩合物。

根据优选实施方案, 用于涂覆基质的组合物是通过将浓缩液进行稀释的方法制成的, 所述浓缩液包括化合物(A)、(B)和任选的(C)在基本上不包含水的有机溶剂中的溶液。浓缩液的稀释可以通过向其

中进一步加入有机溶剂的方法进行。向混合物中还加入水和任选的酸或碱催化剂得到涂料组合物。优选地，制成涂料组合物的浓缩液包含具有所需重量比的化合物（A）和（B）。就这点上，已发现，均相浓缩液优选是用化合物（A）制备的，所述化合物（A）在其甲硅烷基上包含具有 2 至 4 个碳原子的烷氧基作为可水解基团。还发现，这种化合物更容易制备浓缩液，其中化合物（B）与化合物（A）的重量比为例如 3:1 至 12:1，优选 6:1 至 9:1。当希望具有高 UV 稳定性时，即当涂层暴露于 UV 和潮湿下时，涂层能够很好地保持排斥性，那么就希望该重量比高。另一方面，当涂料的透明性很重要，如对于玻璃上的涂层，就希望较低的重量比，如 1:1 至 6:1。

多种涂覆方法都可以用于涂覆本发明组合物，例如刷涂、喷涂、浸涂、滚涂、展涂等。用于涂覆本发明涂料组合物的优选涂覆方法包括喷涂。当涂料的透明性是重要的时，无空气喷涂一般是优选的。要涂覆的基质一般在室温（一般约 15°C 至约 30°C）下与处理组合物接触。可供选择地，混合物可以涂覆至在如 30°C 至 150°C 下预处理过的基质上。这对于工业制造来说特别重要，其中，例如瓷砖可以在生产线终点的烘烤箱之后立即处理。在涂覆后，将处理的基质在室温或高温如 40°C 至 300°C 下干燥并固化足够长的时间，以使之固化和干燥。本发明的涂料组合物一般不需要将组合物进行高温处理。因此，本发明的排斥和耐久涂层可以通过室温下的涂覆和干燥而轻松得到。另外，除了热处理之外，涂料组合物可以用本身已知的方法通过辐射（例如 UV 辐射、激光等）而固化，这取决于相关引发剂组合物的类型和存在。该方法还可能需要抛光步骤以除去多余的材料。

下面的实施例进一步说明本发明，而不是将本发明限制在实施例内。除非另有说明，所有份数都是按重量计。

1. 氟化聚醚乙硅烷的合成

A. 氟代聚醚乙硅烷 FES-1:

按照美国专利 3,810,874(Mitsch 等人)中表 1 第 6 行所述, 将全氟聚醚二酯 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{9-11}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{9-11}\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (平均分子量为约 2000, 得自 Ausimont, Italy, 商品名 Fomblin™ Z-DEAL) 和 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(得自 Aldrich Co., Milwaukee, WI)反应, 制得 FES-1。仅仅通过混合起始物, 就可在室温下容易地进行该放热反应。反应的进展通过红外分析来监测。

B. 氟代聚醚乙硅烷 FES-2:

基本上按照美国专利 3,810,874(Mitsch 等人)中表 1 第 6 行所述, 将全氟聚醚二酯 Fomblin™ Z-DEAL 和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(得自 Aldrich Co. Milwaukee, WI)反应, 制得 FES-2。仅仅通过混合起始物, 就可在室温下容易地进行该放热反应。反应的进展通过红外分析来监测。

C. FES-3 的制备:

烃类有机起始物 $\text{CH}_3\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$ 是这样制备的, 将 1,6-己二醇(Aldrich, Milwaukee, WI)与两当量丙烯腈进行碱催化的 Michael 加成反应, 随后进行酸催化的甲醇分解作用。将甲酯直接用 F_2 氟化生成全氟化衍生物 $\text{CF}_3\text{OCOC}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCF}_3$ 。下面的方法基本上可以在美国专利 5,578,278(Fall 等人)中找到。将粗氟化酯用 150ml 14% BF_3 的甲醇溶液进行处理, 剧烈搅拌 24 小时。将混合物用水洗涤, 在 MgSO_4 上干燥, 并蒸馏 (100–110°C, 0.3 托) 得到 $\text{CH}_3\text{OCOC}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$ 。将 $\text{CH}_3\text{OCOC}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$ 进一步用两当量 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (得自 Gelest, Inc, Tulleytown, PA) 的乙醇溶液处理。随后通过红外分析来监测反应, 当反应完成时, 将溶剂在旋转式蒸发器中汽提出去, 得到无色至浅褐色液体 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (FES-3)。

D. 制备 FES-4:

按照制备 FES-3 的所述方法进行制备, 从 2,2-二甲基-1,3-丙二醇和丙烯腈开始, 得到 $\text{CH}_3\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$ 。在直接氟化后, 得到 $\text{CF}_3\text{OCOC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCF}_3$ 。将它与 3-氨基丙基三乙氧基硅烷反应得到 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (FES-4)。

E. FES-5 的制备

利用类似于美国专利 5,658,962(Moore 等人)所述方法, 将四乙二醇二乙酸酯氟化并甲醇分解得到 $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CF}_2\text{OCF}_2)_3\text{COOCH}_3$ (沸点 $70^\circ\text{C}/0.5$ 托)和由于氟化过程中表观的脱羧作用而生成的少量 $\text{CF}_3\text{OCF}_2(\text{CF}_2\text{OCF}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 。将氟化酯与两当量 3-氨基丙基三乙氧基硅烷在乙醇中反应。随后通过红外分析监测反应, 当反应完成时, 将溶剂在旋转式蒸发器中汽提出去, 得到无色至浅褐色液体 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCO}(\text{CF}_2\text{OCF}_2)_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (FES-5)。

F. FES-6 至 FES-10 的合成:

利用上面合成 FES-3 的方法和技术, 从表 1 中给出的烃类起始物(数值表示数均分子量 Mw)制备其它全氟聚醚乙硅烷 (FES-6 至 FES-10)。将全氟酯在表 1 中给出的温度和压力下蒸馏。从聚四亚甲基氧化物 650 开始的反应得到了两个馏分。因此, 两种全氟聚醚乙硅烷 FES-9 和 FES-10 是用相同的烃类起始物制成的。F-NMR 被用于表征全氟化酯的官能化%。

表 1: 氟化乙硅烷化合物的合成

FES	烃类起始物	氟化酯 沸点℃/托	官能化%	氟化酯 M_N
FES-6	聚乙二醇 400 二乙酸酯	110-35/0.05	95	856
FES-7	聚乙二醇 600 二乙酸酯	168-250/1.0	93	1530
FeS-8	聚四亚甲基氧化物 250	70-165/0.10	97	644
FES-9	聚四亚甲基氧化物 650	123-165/1.0	90	950
FES-10	聚四亚甲基氧化物 650	165-260/1.0	92	1470

2 涂覆方法

喷涂

在涂覆之前, 将基质用丙酮清洁脱脂, 并保持在室温下。可供选择地, 在涂覆之前预热基质。

(i) 空气喷涂

利用空气工作的喷枪, 通过喷涂将各个实施例中制备的氟化处理组合物涂覆在基质上 (Venturi 原理)。

(ii) 无空气喷涂

利用不使用空气的喷枪, 将氟化处理组合物涂覆在基质上。组合物是利用 730073 SS 喷嘴 (得自 Spraying Systems) 喷涂在基质上。

将涂覆的样品在室温下干燥, 或者在温度为 80℃ 至 150℃ 下的强制空气烘箱中干燥 30 分钟。随后, 利用干纸巾或湿纸巾抹去多余产物。

浸涂方法

(i) 单浴浸涂: 将用丙酮清洁过的基质浸入包括组分 (B) (如 TEOS)、氟化聚醚乙硅烷、酸、水和乙醇的浴中。从浴中取出处理过的基质后, 将其在室温下干燥约 20 分钟。在干燥后, 使用干布除去过量产物。

(ii) 双浴浸涂: 将用丙酮清洁过的基质浸入包含组分 (B) (如

TEOS) 的浴中。将基质在室温下空气干燥, 然后浸入包括氟化聚醚乙硅烷、酸、水和乙醇的第二浴中。从浴中取出基质后, 将其在室温下干燥约 20 分钟。在干燥后, 将多余的产物用干布擦去。

流涂

将氟化处理组合物利用注射器或移液管涂覆在垂直放置的基质的顶部上。该方法也称作幕涂。在将过量溶液沥干后, 将基质放入 90℃ 下的烘箱中, 时间为 15 分钟。

3. 测试

静态接触角

利用 Olympus TGHM 测角计, 测试处理的基质对水和正十六烷的接触角。数值是四次测试的平均值, 并记做度 (°)。接触角的最小可测值是 20。小于 20 的数值表示液体在表面上展开。

前进接触角和后退接触角

前进接触角和后退接触角是在尼龙膜上测试的, 该尼龙膜用含有约 3%固体的氟化乙硅烷组合物通过浸涂(单浴法)进行处理。将 85mm × 13mm 矩形尼龙膜条按照下述方法清洁, 将其浸入甲醇并用 KIMWIPE™ 拭巾(市售自 Kimberly-Clark Corp., Neenah, WI)擦拭, 小心不要接触尼龙膜条表面。将尼龙膜条干燥 15 分钟。然后, 利用小的粘合剂夹子夹住尼龙膜条一端, 将尼龙膜条浸入处理溶液中, 然后将尼龙膜条从溶液中缓慢平稳地拉出。将涂覆的膜条倾斜, 使所有溶液流下以集中在膜条角部, 将 KIMWIPE™ 拭巾与角部接触, 吸干聚集的溶液。在保护位置处, 将涂覆的膜条空气干燥至少 30 分钟, 然后在 121℃下固化 10 分钟。

利用 CAHN 动态接触角分析仪, 型号为 DCA 322 (配有用于控制和数据处理的计算机的 Wilhelmy 天平设备, 市售自 ATI, Madison, WI, 用 500mg 重量校正), 测定前进接触角和后退接触角。用一鳄式

夹子固定长约 30mm 的一片涂覆膜条，将夹子和膜片悬挂在天平的铎(stirrup)上。将装有约 25ml 水或正十六烷的 30ml 玻璃烧杯放在天平的铎下，以如下方式放置烧瓶，使得涂覆膜条位于烧瓶和内容物中心之上，而不接触烧瓶壁。利用设备左侧的杠杆，将支撑烧杯的平台小心地升高，直到水或正十六烷表面距离膜条下端 2—3mm。关闭设备的门，从计算机的“Initialize”菜单中选择“Configure”选项，从“Experiment”菜单中选择“Automatic”选项，然后计算机程序计算扫描时间。然后将设备升高并降低液体，以进行扫描（前进接触角是当液体上升并高于表面以上时测定的，后退接触角是当液体下降并且离开塑料膜表面时测定的）。从“Analysis”菜单中选择“Least Squares”选项，平均后退接触角是从膜样品的扫描中计算得到的。按照上述方法，对于每种测试材料制备三个独立膜。对于三次扫描的 95%置信区间一般为约 1.2°。用水和正十六烷重复该方法。

老化测试

根据 ASTM 标准 G.53—84，将处理的玻璃样品放在 QUV—设备中老化。使用 UVB—313 型 UV 荧光灯做光源。

测试周期是这样的，在不增湿的情况下，在约 60℃下 UV 光照射 8 小时，随后不用 UV 光照射，在约 50℃下增湿处理 4 小时。

倾斜角

将处理的基质放在倾斜角仪器上。在处理基质的表面上放上 3 滴或约 100μl 水。将基质倾斜，记录水滴开始从表面滚动的角度。以角度(°)表示的数值是三次测量的平均值。最大可测出的角度为 70°。

4. 实施例

实施例 1—3 和比较实施例 C—1 和 C—2

在实施例 1—3 中，将玻璃用包含一定量的乙醇(90.0g)、FES-1(0.1g)、0.3N HCl(10.0g)和 TEOS 的组合物(表 2 中给出)进行单溶

浸涂处理。除了不使用 TEOS 之外,按照同样的方法进行比较实施例 C-1。利用双浴浸涂方法进行比较实施例 C-2:将玻璃浸入在包含 0.3%TEOS 的水浴中。将处理的玻璃在室温下空气干燥,然后浸入包含乙醇(90.0g)、FES-1(0.1g)和 0.3N HCl(10.0g)的浴中。从浴中取出实施例 1-3 和 C-1 和 C-2 的玻璃样品后,将其进行空气干燥,用干布除去多余产物。测量对水和正十六烷的接触角以及倾斜角。结果列在表 2 中。

表 2: 用氟化乙硅烷和 TEOS 处理的玻璃

实施例编号	TEOS%	水的接触角 (°) 前表面/后表面*	正十六烷的接触角 (°) 前表面/后表面*	水的倾斜角 (°)
1	0.3%TEOS	109/108	70/67	53
2	0.6%TEOS	108/115	69/68	33
3	0.9%TEOS	118/118	68/68	39
C-1	/	101/105	62/65	>70
C-2	0.3%TEOS	82/103	68/63	

说明: *为了消除玻璃样品的两个表面(锡侧-空气侧)之间的任意差异,测试样品的两个表面,表 1 中记做前表面和后表面。一般来说,当利用本发明组合物时,处理玻璃的表面之间观察不到明显差异。

表 2 中给出的结果表明,与双浴涂覆(比较实施例 C-2)相比,使用单浴涂覆提高了水的接触角。与不使用 TEOS 的单浴涂覆相比,包含 TEOS 的单浴涂覆尤其提高了处理样品的动态防水性(通过倾斜角反映出来)。

实施例 4-9

在实施例 4-9 中,用包含 90g 乙醇、0.3g 或 0.6g TEOS、0.1g FES-1 和 10g 乙酸(表 3 中给出的当量浓度)的组合物,通过喷涂(用空气)

处理玻璃板。在室温下干燥之后，用水冲洗玻璃板。接触角的结果表示在表 3 中。

表 3：用氟化乙硅烷和 TEOS 处理的玻璃的接触角

实施例编号	TEOS w%	HAc (N)	水的接触角	正十六烷的接触角
4	0.3	0.3	102/105	58/56
5	0.6	0.3	103/96	56/54
6	0.3	0.6	99/99	59/56
7	0.6	0.6	103/100	58/49
8	0.3	1	107/102	57/55
9	0.6	1	102/102	51/51

说明：给出的数值是前表面/后表面。

得到具有良好的防油性和防水性的处理玻璃。结果表明，为得到具有良好的防油性和防水性的基质，可以使用很宽的实验条件。在处理后的玻璃样品不透光。

实施例 10 和比较实施例 C-3

在实施例 10 中，利用包含 90g 乙醇、0.1g FES-2、10g 0.3N 乙酸溶液和 0.6g TEOS 的溶液，通过无空气喷涂处理玻璃板。不使用 TEOS 来实施比较实施例 C-3。在空气流动下干燥后，将玻璃板用水冲洗。将玻璃板通过空气流动在室温下干燥。通过 Erichson 清洁机，在使用 Scotchbrite™ 海绵（得自 3M 公司）的软侧和水对样品摩擦 2000 圈之前和之后，测定对水和正十六烷的接触角和倾斜角。结果（六次测量的平均值）表示在表 4 中。

表 4: 用氟化聚醚硅烷和 TEOS 处理的玻璃板的接触角

实施例编号	水的接触角		正十六烷的接触角		倾斜角
	开始	摩擦后	开始	摩擦后	开始
10	100/94	92	50/60	50	24
C-3	75/92	75	45/50	45	51

结果表明, 具有高持久防油性和防水性的玻璃样品可以利用氟化硅烷和 TEOS 的混合物制成。开始、以及摩擦之后都得到了大的接触角, 这表明制成了非常耐久的涂层。用氟化硅烷和 TEOS 的混合物处理的样品不但具有较高的静态接触角, 而且如较高的倾斜角所示, 还具有特别高的动态接触角。用无空气喷涂处理的玻璃样品是透光的, 这是一个附加优点。

实施例 11-21

在实施例 11-21 中, 将 0.20g 各种氟化乙硅烷(表 5 所示)、1.80g 或 0.20g TEOS (表 5 所示)、1.0g 异丙醇和 10g 储液的混合物流涂到显微镜载波片上, 所述储液包含 700g 95%乙醇和 35g 2N HCl。测定动态和静态接触角。结果分别表示在表 5 和 6 中。

表 5: 用氟化乙硅烷/TEOS 处理的玻璃板的动态接触角

实施例编号	FES	FES/TEOS	水的前进/后退 接触角	正十六烷的前进/ 后退接触角
11	FES-3	10/90	111/92	62/50
12	FES-4	10/90	104/92	62/50
13	FES-5	10/90	102/83	58/42
14	FES-7	10/90	123/111	72/65

表 6：用氟化乙硅烷/TEOS 处理的玻璃板的静态接触角*

实施例编号	FES	FES/TEOS	水的接触角	正十六烷的接触角
15	FES-3	50/50	105	63
16	FES-4	50/50	100	57
17	FES-5	50/50	99	62
18	FES-6	50/50	116	72
19	FES-8	10/90	99	60
20	FES-9	10/90	105	63
21	FES-10	10/90	102	61

动态接触角和静态接触角的结果都表明，用包括 TEOS 和氟化乙硅烷的混合物处理的基质具有良好的防油性和防水性，所述氟化乙硅烷是通过直接氟化得到的并具有不同的重复单元。

实施例 22—51

实施例 22—51 是用于评价氟化乙硅烷和化合物 B 的浓缩混合物的稳定性。因此，制备了 4 份 FES—1 或 4 份 FES—2 与不同含量 TEOS 或甲基三乙氧基硅烷（MTEOS，得自 Aldrich Co）和不同无水溶剂（<100ppm）的混合物。这些混合物的组成表示在表 7（FES—1）和表 8（FES—2）中。所有混合物在制备后都是清澈透明的。将混合物在室温下放置 3 天，然后评价它们的稳定性。结果列在表 7 和 8 中。

表 7: FES-1 和 TEOS 在溶剂中的浓缩混合物的稳定性

实施例编号	溶剂	溶剂份数	TEOS 份数	%FC 固体	外观
22	乙醇	2	2	50	透明
23	乙醇	4	2	40	透明
24	乙醇	2	4	40	透明
25	乙醇	4	4	33	透明
26	乙醇	2	6	33	透明
27	乙醇	2	8	28.5	透明
28	乙醇	4	8	25	两相
29	乙醇	2	10	25	两相
30	MIBK	2	4	40	透明
31	MEK	2	4	40	透明
32	丙酮	5.3	4	30	透明
33	丙酮	2	2	50	透明
34	丙酮	2	4	40	透明
35	丙酮	2	10	25	沉淀
36	丙酮	1	0.3	75	透明
37	乙酸叔丁酯	2	4	40	透明

结果表明, 由 FES-1/TEOS/溶剂可以制成稳定的高浓度混合物。这些稳定的浓缩液可以用于制备稀释的涂覆浴来处理玻璃。

表 8: FES-2 和 TEOS 或 MTEOS 在溶剂中的浓缩混合物的稳定性

实施例编号	溶剂	溶剂份数	TEOS 份数	%FC 固体	外观
<u>TEOS</u>					
38	乙醇	2	2	50	透明
39	乙醇	4	2	40	透明
40	乙醇	2	8	28.5	透明
41	乙醇	2	10	25	透明
42	乙醇	2	14	20	透明
43	乙醇	2	24	13.3	透明
44	乙醇	2	34	10	稍微浑浊
45	乙醇	2	74	5	两相
46	MEK	2	14	20	透明
47	丙酮	2	10	25	透明
48	丙酮	2	34	10	稍微浑浊
<u>甲基三乙氧基硅烷 (MTEOS)</u>					
			MTEOS 份数		
49	乙醇	2	2	50	透明
50	乙醇	2	10	25	透明
51	MEK	2	10	25	透明

表 8 中列出的数据表明, 能够制成 FES-2 和组分 (B) 在不同溶剂中的稳定浓缩混合物。

实施例 52 和比较实施例 C-4

在实施例 52 中, 利用包含 90g 乙醇、0.1g FES-1、10g 0.3N HCl 和 0.6g TEOS 的组合物, 在单浴涂覆中处理玻璃板。除了不加入 TEOS 之外, 利用类似的混合物处理比较实施例 C-4。在处理后用空气干燥样品, 并用干布除去多余产物。在样品通过几个老化循环过程老化之前和之后, 测定其对水和正十六烷的接触角。结果表示在表 9 中。

表 9：用氟化乙硅烷/TEOS 处理的玻璃的接触角—老化

老化（小时）	实施例 52	C-4	实施例 52	C-4
	水的接触角	水的接触角	正十六烷的接 触角	正十六烷的接 触角
/	112	103	68	64
24	105	107	58	60
48	91	90	52	58
72	92	90	60	50
96	92	82	58	57
168	92	67	59	48
216	91	77	55	56
264	93	70	46	48
360	93	70	50	37
576	90	72	44	33
744	75	48	47	26
912	90	58	48	13

结果表明，如在几次 UV/增湿老化后测定的接触角所示，用氟化乙硅烷和 TEOS 处理的样品具有良好的 UV 和湿度稳定性。