



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102666759 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201080050721. 3

(22) 申请日 2010. 11. 10

(30) 优先权数据

PCT/US2009/64016 2009. 11. 11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/056194 2010. 11. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/060047 EN 2011. 05. 19

(73) 专利权人 依视路国际集团（光学总公司）

地址 法国庞特

专利权人 道康宁公司 大金工业株式会社

(72) 发明人 G·赫尔维 P-J·卡尔巴

唐·李·克莱尔 林正之

彼得·谢舍尔·胡佩费尔德

吉田知弘 伊丹康雄 前田昌彦

榊谷哲也

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

C07F 7/08(2006. 01)

C09D 183/12(2006. 01)

G02C 7/02(2006. 01)

G02B 1/10(2015. 01)

C08G 65/00(2006. 01)

C08G 65/336(2006. 01)

G02B 1/111(2015. 01)

审查员 杨伟超

权利要求书3页 说明书19页

(54) 发明名称

表面处理组合物、表面处理组合物的制造方法和表面经处理的物品

(57) 摘要

本发明涉及表面处理组合物,所述表面处理组合物包含(i)在含氟聚醚链的末端具有烷氧基硅烷官能团的有机硅化合物和(ii)含氟聚醚化合物,其中,在所述表面处理组合物中所述含氟聚醚化合物的含量基于所述表面处理组合物为小于25摩尔%。

1. 一种表面处理组合物,所述表面处理组合物包含由通式 (A) 表示的有机硅化合物:

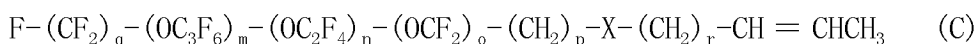


其中 q 是 1 ~ 3 的整数; m 、 n 和 o 独立地为 0 ~ 200 的整数; p 为 1 或 2; X 是氧或二价有机基团; r 为 0 ~ 17 的整数; R^1 是不具有不饱和脂族键的直链或支化的 C_{1-22} 烷基; a 为 0 ~ 2 的整数;并且 X' 是可水解基团,

其中,在所述表面处理组合物中由以下通式 (B) 和 (C) 表示的含氟化合物的含量基于所述表面处理组合物为小于 25 摩尔%:



其中 q 、 m 、 n 和 o 与上述相同,



其中 q 、 m 、 n 、 o 、 p 、 r 和 X 与上述相同。

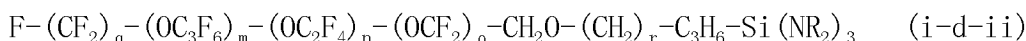
2. 如权利要求 1 所述的表面处理组合物,其中,在通式 (A) 中,所述可水解基团 X' 是选自烷氧基 ($-\text{OR}$) 和烷氨基 ($-\text{NHR}$ 或 $-\text{NR}_2$) 中的至少一种基团,其中 R 独立地为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ 直链或支化的烷基,并且两个 R 基团能够形成环状胺,整数 a 为 0。

3. 如权利要求 1 所述的表面处理组合物,其中,在通式 (A) 中,所述可水解基团 X' 是烷氨基 ($-\text{NHR}$ 或 $-\text{NR}_2$),其中 R 与上述相同,并且整数 a 为 0。

4. 如权利要求 1 所述的表面处理组合物,其中,由通式 (A) 表示的所述有机硅化合物由以下通式 (i-d-i) 或 (i-d-ii) 表示:



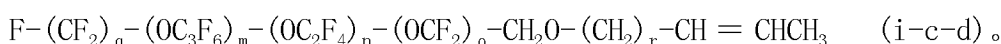
或



其中, q 、 m 、 n 、 o 、 r 和 R 与上述相同,由通式 (B) 和 (C) 表示的含氟化合物分别由以下通式 (ii) 和 (i-c-d) 表示:



和



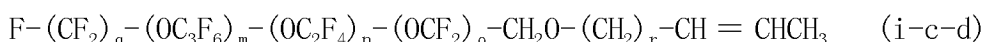
5. 如权利要求 1 所述的表面处理组合物,其中,由通式 (C) 表示的含氟化合物的含量基于所述表面处理组合物为 1.0 摩尔%以上。

6. 如权利要求 1 所述的表面处理组合物,其中,由通式 (B) 和 (C) 表示的含氟化合物的含量基于所述表面处理组合物为小于 15 摩尔%。

7. 如权利要求 1 所述的表面处理组合物,其中,在通式 (A) 和 (C) 中, p 为 1 且 X 为氧,即, (A) 和 (C) 分别由以下通式 (i-d) 和 (i-c-d) 表示:



其中, q 、 m 、 n 、 o 、 r 、 a 、 X' 和 R^1 与上述相同,

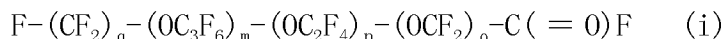


其中, q 、 m 、 n 、 o 和 r 与上述相同。

8. 一种包含有机硅化合物的表面处理组合物的制造方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 使包含由下列通式 (i) 和 (ii) 表示的化合物的原料混合物与还原剂接触以使化合物 (i) 反应,从而制造包含由此生成的由以下通式 (i-b) 表示的醇和由通式 (ii) 表示的化

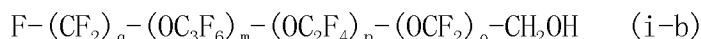
合物的反应混合物：



其中, q 为 1 ~ 3 的整数; m 、 n 和 o 独立地为 0 ~ 200 的整数,



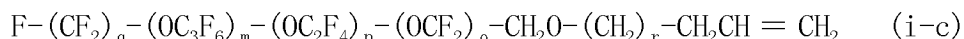
其中, q 、 m 、 n 和 o 与上述相同,



其中, q 、 m 、 n 和 o 与上述相同;

(b) 通过柱色谱法提纯上述步骤中得到的所述反应混合物, 以除去至少部分由通式 (ii) 表示的含氟化合物, 并由此制造纯化材料, 其中由通式 (i-b) 表示的化合物在所述纯化材料中的含量高于在所述反应混合物中的含量;

(c) 使步骤 (b) 中制造的所述纯化材料与 $Z-(CH_2)_r-CH_2CH=CH_2$ 接触以使化合物 (i-b) 反应, 从而制造包含由此生成的由以下通式 (i-c) 表示的烯丙基化合物和由通式 (ii) 表示的化合物的反应混合物, 其中 Z 是卤素原子; r 为 0 ~ 17 的整数:

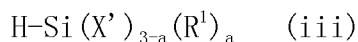


其中 q 、 m 、 n 、 o 和 r 与上述相同,

其中在该中间组合物中由通式 (ii) 表示的化合物的含量基于所述中间组合物为小于 10 摩尔%; 和

(d) 使步骤 (c) 中获得的反应混合物与由通式 (iii) 表示的含氢硅烷化合物在过渡金属催化剂和异构体还原剂的存在下接触, 然后在必要时与碱金属醇盐接触以使化合物 (i-c) 反应, 由此制造包含由通式 (i-d) 表示的有机硅化合物和由通式 (ii) 及 (i-c-d) 表示的含氟化合物的表面处理组合物:

通式 (iii) 为:



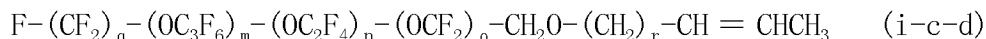
其中 R^1 、 a 和 X' 与上述相同,

通式 (i-d) 为:



其中 q 、 m 、 n 、 o 、 a 、 r 、 X' 和 R^1 与上述相同,

通式 (i-c-d) 为:



其中 q 、 m 、 n 、 o 和 r 与上述相同,

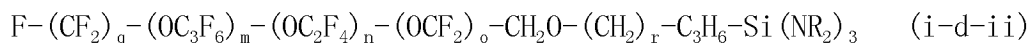
其中, 在所述表面处理组合物中由通式 (ii) 和 (i-c-d) 表示的含氟化合物的含量基于所述表面处理组合物为小于 25 摩尔%。

9. 如权利要求 8 所述的表面处理组合物的制造方法, 其中, 步骤 (d) 包括使步骤 (c) 中获得的反应混合物与三氯硅烷 ($HSiCl_3$) 在异构体还原剂和过渡金属催化剂的存在下接触, 然后再与烷基胺接触, 由此制造包含由通式 (i-d-i) 或 (i-d-ii) 表示的有机硅化合物和由通式 (ii) 和 (i-c-d) 表示的含氟化合物的表面处理组合物:

式 (i-d-i) 为:



式 (i-d-ii) 为:



其中, q、m、n、o、r 和 R 与上述相同。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的表面处理组合物的制造方法, 其中, 所述还原剂是 NaBH_4 或 LiAlH_4 。

11. 如权利要求 8 或 9 所述的表面处理组合物的制造方法, 其中, 步骤 (c) 在碱的存在下进行。

12. 如权利要求 8 或 9 所述的表面处理组合物的制造方法, 其中, 步骤 (d) 中使用的所述过渡金属催化剂是铂、铑或钯中的任一种。

13. 如权利要求 8 或 9 所述的表面处理组合物的制造方法, 其中, 所述异构体还原剂是羧酸化合物。

14. 如权利要求 8 或 9 所述的表面处理组合物的制造方法, 其中, 所述异构体还原剂选自一种或多种甲硅烷基化的羧酸。

15. 一种表面经处理的物品, 所述表面经处理的物品包括:

基材, 和

通过在所述基材的表面上施用权利要求 1~7 中任一项所述的表面处理组合物而形成的层。

16. 如权利要求 15 所述的表面经处理的物品, 其中, 所述基材是包括抗反射光学层的透明材料。

17. 如权利要求 15 所述的表面经处理的物品, 所述表面经处理的物品选自矫正和非矫正镜片。

18. 如权利要求 15 所述的表面经处理的物品, 所述表面经处理的物品选自单视镜片或多视镜片。

19. 如权利要求 15 所述的表面经处理的物品, 所述表面经处理的物品选自双焦点、三焦点和渐进式镜片。

20. 如权利要求 19 所述的表面经处理的物品, 所述渐进式镜片是分段式的或者是非分段式的。

表面处理组合物、表面处理组合物的制造方法和表面经处理的物品

技术领域

[0001] 本发明涉及 i) 用于在各种材料的表面上形成低表面能层或防污层的包含有机硅化合物的表面处理组合物, ii) 所述表面处理组合物的制造方法和 iii) 施用了所述表面处理组合物的表面经处理的物品。

背景技术

[0002] 抗反射涂层、光学滤光片、光学镜片、眼镜镜片、分束器、棱镜、反射镜和其他的光学元件和卫生器具在使用时容易被指印、皮肤油脂、汗水、化妆品等污染。这样的污渍一旦粘附上就很难被除去, 尤其是附着于具有抗反射涂层的光学部件的污渍极为醒目, 并且造成各种问题。

[0003] 为了解决与防污有关的这些问题, 迄今已经提出了采用各种表面处理组合物的技术。

[0004] 例如, 日本审查专利公开第 1994-29332 号提出了一种防污的低反射塑料, 其在表面上具有抗反射涂层, 该抗反射涂层包含含有聚氟烷基的甲硅烷和乙硅烷化合物以及卤素、烷基或烷氧基硅烷化合物。

[0005] 近来, W02006/107083 提出了一种表面处理组合物, 所述组合物包含在氟聚合物链的末端具有烷氧基甲硅烷基官能团的有机硅化合物。该表面处理组合物提供了低表面能层, 该低表面能层防止水分或污物附着在各种材料, 尤其是抗反射膜等光学部件和玻璃的表面上。

[0006] 不过, 通过现今已知的方法形成的防污涂层的防污性不够充分, 特别是, 当长期使用它们时它们的耐沾污性明显降低。因此, 需要开发具有优异的防污性和优异的耐久性的防污涂层。

发明内容

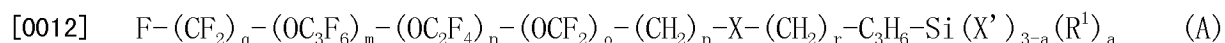
[0007] 本发明旨在解决如上所述的现有技术的问题, 并提供了一种表面处理组合物, 该组合物形成了具有高度耐久性的优异的低表面能处理层, 其防止水分或指印、皮肤油脂、汗水、化妆品等污物附着在各种材料, 尤其是抗反射膜、光学部件和玻璃的表面上, 并使得水分和污物即使在附着后也能够容易的擦除。

[0008] 本发明的另一目的旨在提供用于制造能够形成具有高度耐久性的优异的低表面能层的表面处理组合物的方法。

[0009] 本发明的又一目的旨在提供容易形成具有高度耐久性的优异的低表面能层的方法。

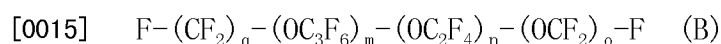
[0010] 本发明的再一目的旨在提供设置有具有高度耐久性的优异的低表面能层的光学部件 (例如, 抗反射膜、光学滤光片、光学镜片、眼镜镜片、分束器、棱镜和反射镜) 和各种材料。

[0011] 本发明提供了一种表面处理组合物,所述组合物包含由通式 (A) 表示的有机硅化合物:

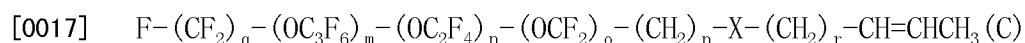


[0013] 其中 q 是 1 ~ 3 的整数;m、n 和 o 独立地为 0 ~ 200 的整数;p 为 1 或 2;X 是氧或二价有机基团;r 为 0 ~ 17 的整数;R¹是不具有不饱和脂族键的直链或支化的烷基;a 为 0 ~ 2 的整数;并且 X' 是独立选择的可水解基团,

[0014] 其中,在所述表面处理组合物中由以下通式 (B) 和 (C) 表示的含氟化合物的含量基于所述表面处理组合物为小于 25 摩尔 %:



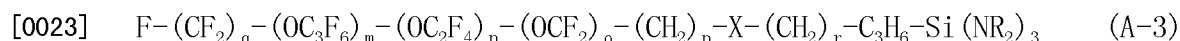
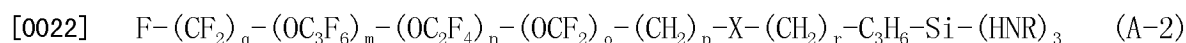
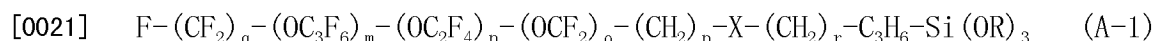
[0016] 其中 q、m、n 和 o 与上述相同,



[0018] 其中 q、m、n、o、p、r 和 X 与上述相同。

[0019] 本发明尤其提供包含有机硅化合物的表面处理组合物,其中,在通式 (A) 中,所述可水解基团 X' 是选自烷氧基 (-OR) 和烷氨基 (-NHR 或 -NR₂) 中的至少一种基团,其中 R 独立地为 C₁ ~ C₂₂直链或支化的烷基,并且两个 R 基团可以形成环状胺,整数 a 为 0。

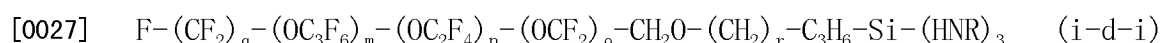
[0020] 本发明尤其提供包含由以下通式 (A-1)、(A-2) 和 (A-3) 中的任一式表示的有机硅化合物的表面处理组合物:



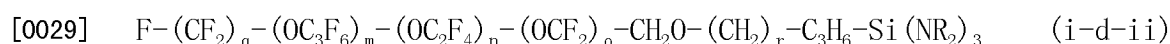
[0024] 其中, q、m、n、o、p、X 和 r 与上述相同,并且 R 独立地为 C₁ ~ C₂₂直链或支化的烷基,并且两个 R 基团可以形成环状胺,其中,在所述表面处理组合物中由通式 (B) 和 (C) 表示的含氟化合物的含量基于所述表面处理组合物为小于 25 摩尔 %。

[0025] 本发明更优选提供一种包含有机硅化合物的表面处理组合物,其中,在通式 (A) 中,所述可水解基团 X' 是烷氨基 (-NHR 或 -NR₂) 基团,其中 R 与上述相同,并且整数 a 为 0,其中,在所述表面处理组合物中由通式 (B) 和 (C) 表示的含氟化合物的含量基于所述表面处理组合物为小于 25 摩尔 %。

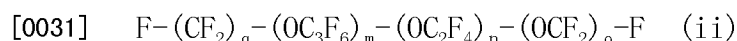
[0026] 本发明更优选提供所述表面处理组合物,其中,由通式 (A) 表示的所述有机硅化合物由通式 (i-d-i) 或 (i-d-ii) 表示:



[0028] 或



[0030] 其中, q、m、n、o、r 和 R 与上述相同,由通式 (B) 和 (C) 表示的含氟化合物分别由通式 (ii) 和 (i-c-d) 表示:



[0032] 和



[0034] 本发明提供一种用于制造包含有机硅化合物的表面处理组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0035] (a) 使包含 (D) 全氟聚醚的酸式氟化物和 (E) 非反应性全氟聚醚的混合物与还原剂接触以使该酸式氟化物反应,从而制造包含由此生成的 (F) 羟基全氟聚醚和非反应性全氟聚醚 (E) 的反应混合物;

[0036] (b) 通过柱色谱法提纯步骤 (a) 中制备的反应混合物以制造纯化材料,其中羟基全氟聚醚 (F) 在所述纯化材料中的含量高于羟基全氟聚醚 (F) 在所述反应混合物中的含量;

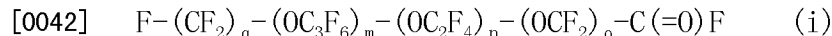
[0037] (c) 使步骤 (b) 中获得的所述纯化材料与烯丙基卤化物接触以使羟基全氟聚醚 (F) 反应,由此制造包含由此生成的 (G) 烯丙基全氟聚醚和非反应性全氟聚醚 (E) 的反应混合物;和

[0038] (d) 使步骤 (c) 中获得的反应混合物与含氢硅烷在异构体还原剂和过渡金属催化剂的存在下接触,以使烯丙基全氟聚醚反应,由此制造表面处理组合物,所述表面处理组合物包含:

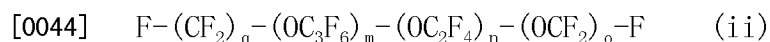
[0039] (I) 在含氟聚醚链、非反应性全氟聚醚 (F) 和 (H) 烯丙基全氟聚醚 (G) 的异构体的一端各自具有烷氧基硅烷官能团的有机硅化合物,其中,在所述表面处理组合物中非反应性全氟聚醚 (E) 和异构体 (H) 的含量基于所述表面处理组合物为小于 25 摩尔 %。

[0040] 本发明也提供一种用于制造包含有机硅化合物的表面处理组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0041] (a) 使包含由下列通式 (i) 和 (ii) 表示的化合物的原料混合物与还原剂接触以使化合物 (i) 反应,从而制造包含由此生成的由以下通式 (i-b) 表示的醇和由通式 (ii) 表示的化合物的反应混合物:



[0043] 其中, q 为 1 ~ 3 的整数; m、n 和 o 独立地为 0 ~ 200 的整数,



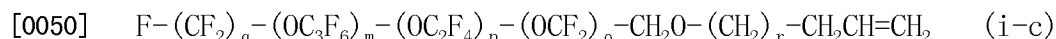
[0045] 其中, q、m、n 和 o 与上述相同,



[0047] 其中, q、m、n 和 o 与上述相同;

[0048] (b) 通过柱色谱法提纯所述步骤中得到的所述反应混合物以除去至少部分由通式 (ii) 表示的含氟化合物,并由此制造纯化材料,其中由通式 (i-b) 表示的化合物在所述纯化材料中的含量高于在所述反应混合物中的含量;

[0049] (c) 使步骤 (b) 中制造的所述纯化材料与 $Z-(CH_2)_r-CH_2CH=CH_2$ (其中 Z 是卤素原子; r 为 0 ~ 17 的整数) 接触以使化合物 (i-b) 反应,从而制造包含由此生成的由以下通式 (i-c) 表示的烯丙基化合物和由通式 (ii) 表示的化合物的反应混合物:



[0051] 其中 q、m、n、o 和 r 与上述相同,

[0052] 其中在该中间组合物中由通式 (ii) 表示的化合物的含量基于所述中间组合物为小于 5 摩尔 %;和

[0053] (d) 使步骤 (c) 中获得的反应混合物与由通式 (iii) 表示的含氢硅烷化合物和异构体还原剂在过渡金属催化剂的存在下接触,然后在必要时与碱金属醇盐接触以使化合物 (i-c) 反应,由此制造包含由通式 (i-d) 表示的有机硅化合物和由通式 (ii) 及 (i-c-d) 表

示的含氟化合物的表面处理组合物：

[0054] 式 (iii) 为：

[0055] $\text{H-Si}(\text{X}')_{3-a}(\text{R}^1)_a$ (iii)

[0056] 其中 R^1 、 a 和 X' 与上述相同，

[0057] $\text{F}-(\text{CF}_2)_q-(\text{OC}_3\text{F}_6)_m-(\text{OC}_2\text{F}_4)_n-(\text{OCF}_2)_o-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{X}')_{3-a}(\text{R}^1)_a$ (i-d)

[0058] 其中 q 、 m 、 n 、 o 、 a 、 r 、 X' 和 R^1 与上述相同，

[0059] 式 (i-c-d) 为：

[0060] $\text{F}-(\text{CF}_2)_q-(\text{OC}_3\text{F}_6)_m-(\text{OC}_2\text{F}_4)_n-(\text{OCF}_2)_o-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (i-c-d)

[0061] 其中 q 、 m 、 n 、 o 和 r 与上述相同，

[0062] 其中，在所述表面处理组合物中由通式 (ii) 和 (i-c-d) 表示的含氟化合物的含量基于所述表面处理组合物为小于 25 摩尔 %。

[0063] 本发明特别提供所述用于制造表面处理组合物方法，其中，有机硅化合物由通式 (i-d) 表示：

[0064] $\text{F}-(\text{CF}_2)_q-(\text{OC}_3\text{F}_6)_m-(\text{OC}_2\text{F}_4)_n-(\text{OCF}_2)_o-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{X}')_{3-a}(\text{R}^1)_a$ (i-d)

[0065] 其中， r 为 0， X' 是氯或烷氧基， a 为 0， q 、 m 、 n 和 o 与上述相同，并且

[0066] 在三氯硅烷 (HSiCl_3) 或三烷氧基硅烷 ($\text{HSi}(\text{OR})_3$) 与由通式 (i-c) 表示的化合物之间进行氢化硅烷化反应，

[0067] $\text{F}-(\text{CF}_2)_q-(\text{OC}_3\text{F}_6)_m-(\text{OC}_2\text{F}_4)_n-(\text{OCF}_2)_o-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (i-c)

[0068] 其中， q 、 m 、 n 、 o 和 r 与上述相同。

[0069] 本发明还特别提供用于制造表面处理组合物方法，其中，步骤 (d) 包括使步骤 (c) 中获得的反应混合物与三氯硅烷 (HSiCl_3) 和异构体还原剂在过渡金属催化剂的存在下接触，然后再与烷基胺接触，由此制造包含由通式 (i-d-i) 或 (i-d-ii) 表示的有机硅化合物和由通式 (ii) 和 (i-c-d) 表示的含氟化合物的表面处理组合物：

[0070] 式 (i-d-i) 为：

[0071] $\text{F}-(\text{CF}_2)_q-(\text{OC}_3\text{F}_6)_m-(\text{OC}_2\text{F}_4)_n-(\text{OCF}_2)_o-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{HNR})_3$ (i-d-i)

[0072] 式 (i-d-ii) 为：

[0073] $\text{F}-(\text{CF}_2)_q-(\text{OC}_3\text{F}_6)_m-(\text{OC}_2\text{F}_4)_n-(\text{OCF}_2)_o-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{NR}_2)_3$ (i-d-ii)

[0074] 其中， q 、 m 、 n 、 o 、 r 和 R 与上述相同。

[0075] 本发明特别提供用于制造表面处理组合物方法，其中，纯化操作通过填充有硅胶的柱并以氢氟碳化合物作为溶剂进行。

[0076] 本发明通过使用所述表面处理组合物而提供具有高度耐久性的低表面能的表面。

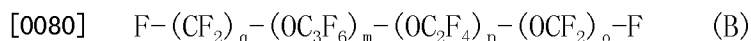
[0077] 本发明提供光学部件（尤其是抗反射光学部件），和显示器件，其均设置有包含所述表面处理组合物处理层。

[0078] 本发明提供具有前述表面的无机材料的车用及航空玻璃和卫生器具。

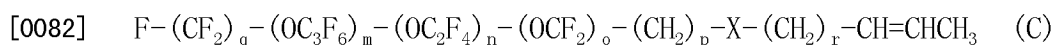
具体实施方式

[0079] 本发明人深入研究了包含有机硅化合物的传统的表面处理组合物成分，以及当表面处理组合物施用至镜片等基材时，各种成分的反应性。结果发现，包含有机硅化合物的传统的表面处理组合物除了包含由 (A) 描述的有机硅化合物之外，还包含较大量，基于所

述表面处理组合物通常为约 35 摩尔 % ~ 60 摩尔 % 的由通式 (B) 和 (C) 表示的含氟化合物：



[0081] 其中 q、m、n 和 o 与上述相同，

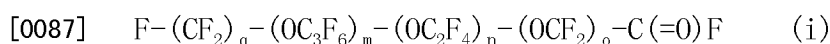


[0083] 其中 q、m、n、o、p、r 和 X 与上述相同，

[0084] 并且所述含氟化合物相对自由地包含在表面处理组合物的层（该层是通过有机硅化合物的反应而在基材上形成的）中，因此，含氟化合物降低了防污性质的耐久性。

[0085] 与此相反，根据本发明的表面处理组合物，含氟化合物 (B) 和 (C) 在组合物中的含量降至基于所述表面处理组合物的小于 25 摩尔 %，因而，该表面处理组合物的使用提供了高品质的防污性和具有高度耐久性的防污性。本发明基于如上所述的本发明人的独特技术得以实现。

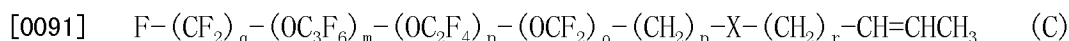
[0086] 在含氟化合物当中，成分 (ii) 已经存在于包含由通式 (i) 表示的成分的起始原料混合物中：



[0088] 其中，q、m、n 和 o 与上述相同。

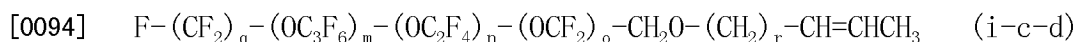
[0089] 其他的成分 (C) 和 / 或 (i-c-d) 是由通式 (i-c) 表示的末端烯丙基化合物在氢化硅烷化的过程中生成的异构体副产物，

[0090] 式 (C) 为：



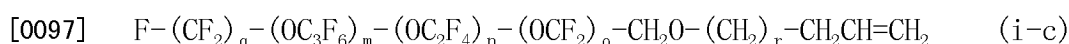
[0092] 其中，q、m、n、o、p、r 和 X 与上述相同，

[0093] 式 (i-c-d) 为：



[0095] 其中，q、m、n、o 和 r 与上述相同，

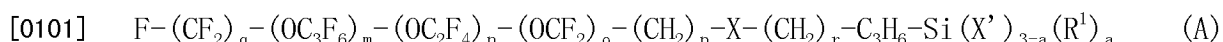
[0096] 式 (i-c) 为：



[0098] 其中，q、m、n、o 和 r 与上述相同。

[0099] 含氟化合物 (B) 和 / 或 (ii) 和 (C) 和 / 或 (i-c-d) 在本发明的表面处理组合物中的含量小于 25 摩尔 % (基于总量，下同)，优选约 20 摩尔 % 以下，更优选约 10 摩尔 % 以下，尤其优选小于 5 摩尔 %。在含氟化合物中，(C) 和 / 或 (i-c-d) 的含量通常为至少 0.1 摩尔 %，例如，1 摩尔 %。

[0100] 本发明的用于防污层的表面处理组合物包含由通式 (A) 表示的有机硅化合物：



[0102] 通式 (A) 中，q 是 1 ~ 3 的整数；m、n 和 o 独立地为 0 ~ 200 的整数；p 为 1 或 2；X 是氧或二价有机基团；r 为 0 ~ 17 的整数；R¹ 是不具有不饱和脂族键的 C₁ ~ C₂₂ 直链或支化的烷基；a 为 0 ~ 2 的整数；并且 X' 是独立选择的可水解基团。

[0103] 优选的是，在通式 (A) 中，m、n 和 o 独立地为 1 ~ 150 的整数，X 是氧原子或二价有机基团，如 C₁ ~ C₂₂ 直链或支化的亚烷基；R¹ 是 C₁ ~ C₂₂ 直链或支化的烷基，更优选是 C₁ ~ C₁₂ 直链或支化的烷基；并且 X' 是独立选择的氯原子、烷氧基 (-OR)、烷氨基 (-NHR 或 -NR₂)

或二烷基亚胺氧基 ($-O-N=CR_2$), 其中 R 独立地为 $C_1 \sim C_{22}$ 直链或支化的烷基, 两个 R 基团可以形成环状胺或环状酮肟, 且整数 a 为 0。在通式 (A) 中, $-C_3H_6-$ 包括 $-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 和 $-C(CH_3)_2-$ 。

[0104] 通式 (A) 的可水解基团 X' 可以独立地选择, 并示例为下式的基团: 烷氧基或烷氧基取代的烷氧基, 如甲氧基、乙氧基、丙氧基和甲氧基乙氧基; 酰氧基, 如乙酰氧基、丙酰氧基和苯甲酰氧基; 烯氧基, 如异丙烯氧基和异丁烯氧基; 亚胺氧基, 如二甲基酮肟基、甲基乙基酮肟基、二乙基酮肟基、环己酮肟基; 具有取代基的氨基, 如甲基氨基、乙基氨基、二甲氨基、二乙基氨基、吡咯烷基和哌啶基; 酰氨基, 如 N-甲基乙酰胺基和 N-乙基酰胺基; 具有取代基的氨氧基, 如二甲基氨氧基和二乙基氨氧基; 卤素, 如氯等。

[0105] 在这些可水解基团中, 优选酰氧基、亚胺氧基、烷氧基和二烷氨基, 如乙酰氧基 ($-OAc$)、二甲基酮肟基 ($-ON=CM_2$)、甲氧基 ($-OCH_3$)、乙氧基 ($-OC_2H_5$)、二甲氨基 ($-N(CH_3)_2$)、二乙基氨基 ($-N(C_2H_5)_2$) 和二异丙基氨基 ($-N(i-C_3H_7)_2$), 特别优选甲氧基 ($-OCH_3$) 和二甲氨基 ($-N(CH_3)_2$)。进而更优选的是二甲氨基 ($-N(CH_3)_2$)。本发明的表面处理组合物的有机硅化合物中可以包含一种所述可水解基团或两种以上所述可水解基团的组合。

[0106] 由通式 (C) 表示的含氟化合物的含量基于所述表面处理组合物为 1.0 摩尔 % 以上。

[0107] 由通式 (B) 和 (C) 表示的含氟化合物的含量优选小于 15 摩尔 %。

[0108] 在通式 (A) 和 (C) 中, p 为 1, 并且 X 是氧, 其分别表示通式 (i-d) 和 (i-c-d):

[0109] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-C_3H_6-Si(X')_{3-a}(R^1)_a$ (i-d)

[0110] 其中, q、m、n、o、a、r、 X' 和 R^1 与上述相同,

[0111] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH=CHCH_3$ (i-c-d)

[0112] 其中, q、m、n、o 和 r 与上述相同。

[0113] 优选的是, 在通式 (A)、(B)、(C) 和 (i-c-d) 中, q 为 3, m 为 10 ~ 200 的整数, n 为 1, o 为 0, p 为 1, X 是氧, r 为 0, 并且 a 为 0 或 1。

[0114] 在通式 (A) 中, m、n 和 o 的总和优选为 5 以上, 特别优选为 10 以上。X 优选是氧, r 优选为 0。在通式 (A) 中, a 优选为 0。

[0115] 本发明也提供用于制造包含有机硅化合物的表面处理组合物的方法, 所述方法包括以下步骤:

[0116] (a) 包含由通式 (i) 表示的酸性氟化物和由通式 (ii) 表示的含氟聚合物的原料混合物的醇形成反应, 由此获得反应混合物, 该反应混合物包含由此形成的由通式 (i-b) 表示的醇和由通式 (ii) 表示的含氟化合物,

[0117] 式 (i) 为:

[0118] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-C(=O)F$ (i)

[0119] 其中, q、m、n、o 和 a 与上述相同,

[0120] 式 (ii) 为:

[0121] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-F$ (ii)

[0122] 其中, q、m、n 和 o 与上述相同,

[0123] 式 (i-b) 为:

[0124] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2OH$ (i-b)

[0125] 其中, q、m、n 和 o 与上述相同;

[0126] (b) 通过柱色谱法对步骤 (a) 中得到的反应混合物进行的提纯步骤, 以除去至少部分由通式 (ii) 表示的含氟化合物;

[0127] (c) 使步骤 (b) 中得到的纯化材料与由通式 $Z-(CH_2)_r-CH_2CH=CH_2$ 表示的化合物进行烯丙基化反应, 其中 Z 和 r 与上述相同, 从而获得包含由此制备的由通式 (i-c) 表示的化合物和由通式 (ii) 表示的含氟化合物的反应混合物,

[0128] 式 (i-c) 为:

[0129] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH_2CH=CH_2$ (i-c)

[0130] 其中 q、m、n、o 和 r 与上述相同;

[0131] (d) 使步骤 (c) 中获得的反应混合物与由通式 (iii) 表示的含氢硅烷化合物和异构体还原剂进行氢化硅烷化反应, 然后必要时执行 (d-1) 在中和剂的存在下与脂肪醇进行烷氧基化反应, 或执行 (d-2) 与具有烷氧基的金属醇盐进行烷氧基化反应, 以获得包含由通式 (i-d) 表示的有机硅化合物和由通式 (ii) 和 (i-c-d) 表示的含氟化合物的反应混合物,

[0132] 式 (iii) 为:

[0133] $H-Si(X')_{3-a}(R^1)_a$ (iii)

[0134] 其中, R^1 、a 和 X' 与上述相同,

[0135] 式 (i-d) 为:

[0136] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-C_3H_6-Si(X')_{3-a}(R^1)_a$ (i-d)

[0137] 其中, q、m、n、o、r、a、 X' 和 R^1 与上述相同,

[0138] 式 (ii) 为:

[0139] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-F$ (ii)

[0140] 其中, q、m、n 和 o 与上述相同,

[0141] 式 (i-c-d) 为:

[0142] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-CH_2O-(CH_2)_r-CH=CHCH_3$ (i-c-d)

[0143] 其中, q、m、n、o 和 r 与上述相同,

[0144] 其中, 由通式 (ii) 和 (i-c-d) 表示的含氟化合物在所述表面处理组合物中的含量为小于 25 摩尔 % (基于总量)。

[0145] 在步骤 (a) 中, 原料混合物通常不仅包含由式 (i) 表示的酸性氟化物, 还包含由通式 (ii) 表示的化合物:

[0146] 式 (i) 为

[0147] $F-(CF_2)_q-(OC_3F_6)_m-(OC_2F_4)_n-(OCF_2)_o-C(=O)F$ (i)

[0148] 其中, q、m、n 和 o 与上述相同。在原料混合物中, 由通式 (i) 表示的化合物的比例例如约 45 摩尔 % ~ 85 摩尔 %, 通常约 65 摩尔 % ~ 75 摩尔 %, 由通式 (ii) 表示的化合物的比例例如约 25 摩尔 % ~ 35 摩尔 %, 通常约 25 摩尔 % ~ 30 摩尔 % (前提条件是它们的总量不超过 100 摩尔 %)。由于通式 (i) 表示的化合物的沸点接近由通式 (ii) 表示的化合物的沸点, 因而通过对原料混合物进行蒸馏操作很难蒸除通式 (ii) 的化合物。因此在步骤 (a) 的反应混合物中包含了通式 (ii) 的化合物, 其将在下一纯化步骤 (b) 中进行纯化。

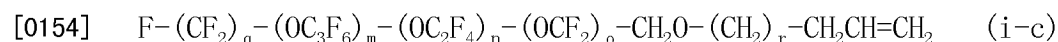
[0149] 醇形成反应在诸如 NaBH_4 、乙硼烷络合物和 LiAlH_4 等还原剂的存在下进行。该反应优选在非质子溶剂中进行,特别是在醚溶剂,如二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、甲苯、二甲苯和氢氟醚中进行。还原剂与由通式(i)表示的酸性氟化物的摩尔比为 $0.9 \sim 4.0$,优选为 $1.0 \sim 2.0$,更优选为 $1.05 \sim 1.5$ 。反应温度在 $10^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 的范围内,优选为 $20^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$,更优选为 $40^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 。反应时间为 1 小时 $\sim$ 24 小时,优选为 3 小时 $\sim$ 20 小时,更优选为 5 小时 $\sim$ 12 小时。

[0150] 在步骤(b)中,使用柱色谱法对步骤(a)中得到的反应混合物进行纯化操作。因为通式(i-b): $\text{F}-(\text{CF}_2)_q-(\text{OC}_3\text{F}_6)_m-(\text{OC}_2\text{F}_4)_n-(\text{OCF}_2)_o-\text{CH}_2\text{OH}$ (i-b)(其中,q、m、n和o与上述相同)的醇具有与通式(ii)的化合物不同的极性,所以通式(ii)的化合物可以通过使用柱色谱法而除去。通过该纯化操作,由通式(ii)表示的化合物至少被部分除去,并且得到纯化材料,由通式(i-b)表示的化合物在所述纯化材料中的含量高于在上述反应材料中的含量。在纯化材料中,由通式(i-b)表示的化合物的比例例如为约 80 摩尔% $\sim$ 100 摩尔%,通常为约 90 摩尔% $\sim$ 100 摩尔%,由通式(ii)表示的化合物的比例例如为约 0 摩尔% $\sim$ 20 摩尔%,通常为约 0 摩尔% $\sim$ 10 摩尔%(前提条件是它们的总量不超过 100 摩尔%),不过本发明并不限于此。

[0151] 所述纯化操作可以通过填充有诸如固体吸附剂(例如,硅胶、表面改性的硅胶、活性氧化铝和氧化镁)等材料的柱子来进行。用于反应混合物的溶剂例如是氟碳化合物和氢氟醚,洗提溶剂例如是氢氟碳化合物类的流体,如 Vertrel®、全氟己烷和氢氟醚如 HFE®。

[0152] 在步骤(c)中,使以上步骤(b)中得到的纯化材料与由通式 $\text{Z}-(\text{CH}_2)_r-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (其中Z和r与上述相同)表示的化合物进行烯丙基化反应,从而得到包含由此制备的由以下通式(i-c)表示的化合物和由通式(ii)表示的含氟化合物的反应混合物,

[0153] 通式(i-c)为:

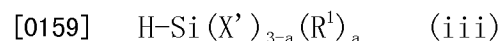


[0155] 其中q、m、n、o和r与上述相同。

[0156] 在烯丙基化反应中,释放了卤化氢,因此,为了加速反应,优选使用无机或有机碱等碱性物质。碱的实例是 NaOH 、 KOH 、(乙醇) $_3\text{N}(\text{Et}_3\text{N})$ 、(异丙基) $_3\text{N}(\text{i-Pr}_3\text{N})$ 、(正丁基) $_3\text{N}(\text{n-Bu}_3\text{N})$ 、(异丁基) $_3\text{N}(\text{i-Bu}_3\text{N})$ 、(叔丁基) $_3\text{N}(\text{t-Bu}_3\text{N})$ 和(正辛基) $_3\text{N}(\text{n-Octyl}_3\text{N})$ 。使用诸如氢氟碳化合物、氢氟醚和 1,3-双(三氟甲基)苯等溶剂进行该反应。反应温度在 $20^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 的范围内,优选为 $40^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$,更优选为 $50^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 。反应时间为 1 小时 $\sim$ 24 小时,优选为 3 小时 $\sim$ 20 小时,更优选为 5 小时 $\sim$ 12 小时。

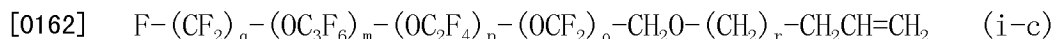
[0157] 在步骤(d)中,使步骤(c)中获得的反应混合物与由通式(iii)表示的含氢硅烷化合物和异构体还原剂在过渡金属催化剂的存在下进行氢化硅烷化反应,

[0158] 式(iii)为:



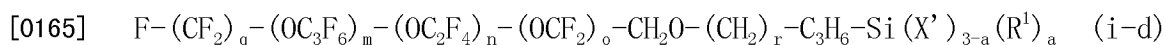
[0160] 其中 R^1 、a和 X' 与上述相同。在步骤(c)的反应混合物中,只有由通式(i-c)表示的末端烯基化合物能够与含氢硅烷化合物反应,然后在必要时,在(d-1)在中和剂的存在下与 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ 直链或支化的脂肪醇进行烷氧基化之后,或在(d-2)与具有 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ 直链或支化的脂肪族烷氧基的碱金属醇盐进行烷氧基化之后,得到由通式(i-d)表示的有机硅化合物,

[0161] 通式 (i-c) 为：



[0163] 其中, q、m、n、o 和 r 与上述相同,

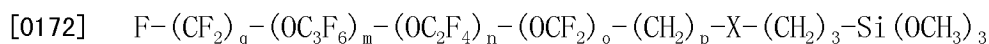
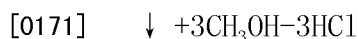
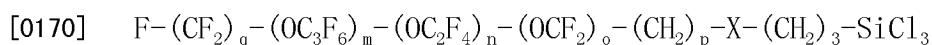
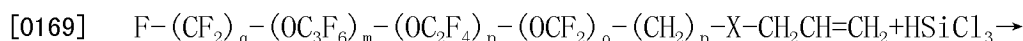
[0164] 通式 (i-d) 为：



[0166] 其中, q、m、n、o、r、a、X' 和 R¹与上述相同。

[0167] 特别优选的是,在异构体还原剂和过渡金属催化剂的存在下,在三氯硅烷和由通式 (i-c) 表示的化合物之间进行氢化硅烷化反应。然后,在必要时,在氢化硅烷化之后可通过醇(例如,甲醇、乙醇:烷氧基化反应)脱去氯化氢,由此形成具有三烷氧基硅烷末端的有机硅化合物 (i-d)。

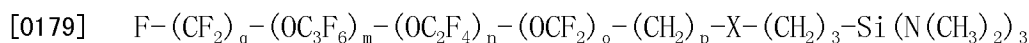
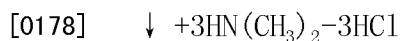
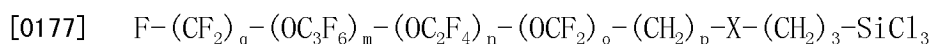
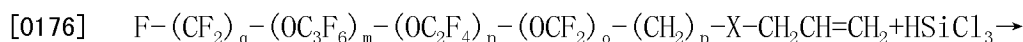
[0168] 优选的化合物根据以下反应方案制造。



[0173] 在以上的反应方案中,q 为 1~3 的整数;m、n 和 o 独立地为 0~200 的整数;p 为 1 或 2;X 是氧或二价有机基团。其他优选的化合物通过用 HSi(OMe)₃或 HSi(OEt)₃来替换以上反应方案中的 HSiCl₃而制备,其额外的优点是不需要作为第二步骤的脱除氯化氢。

[0174] 脱除氯化氢优选通过使用烷基胺(例如,一甲基或二甲基胺、一乙基或二乙基胺或一异丙基或二异丙基胺:胺化反应)来进行,从而形成具有三(烷氨基)甲硅烷基末端的有机硅化合物 (i-d)。

[0175] 具体而言,特别优选的化合物通过以下反应方案来制备。



[0180] 在以上的反应方案中,q、m、n、o、p 和 X 与上述相同。

[0181] 在烷氧基化的情况中,优选使用诸如甲醇钠或原甲酸三甲酯等酸受体以促进氯化氢的脱除。另一方面,在胺化的情况中,烷基胺本身就用作酸受体,因此,烷基胺的量应当超过氯原子的 2 摩尔当量。

[0182] 氢化硅烷化中的催化性 VIII 族过渡金属优选是铂或铑。最优选的是铂。优选将铂以氯铂酸或以 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的铂络合物形式供给,或将铑以三-(三苯基膦)Rh⁺Cl⁻形式供给。

[0183] 在氢化硅烷化步骤中也使用了异构体还原剂。在某些实施方式中,所述异构体还原剂包括羧酸化合物。羧酸化合物可包括 (a) 羧酸, (b) 羧酸的酸酐, (c) 甲硅烷基化的羧酸和/或 (d) 可通过反应或反应方法中的分解生成上述的羧酸化合物(即, (a)、(b) 和/或 (c)) 的物质。应当理解,一种或多种这些羧酸化合物的混合物可以用作所述异构体还原剂。例如,甲硅烷基化的羧酸可以与羧酸的酸酐组合使用以用作异构体还原剂。另外,一种或多种类型的羧酸化合物的混合物可以用作异构体还原剂。例如,两种不同的甲硅烷基化

的羧酸可以协同使用,或者两种甲硅烷基化的羧酸可以与羧酸的酸酐协同使用。

[0184] 当异构体还原剂包括 (a) 羧酸时,可以使用任何具有羧基的羧酸。羧酸的合适实例包括饱和的羧酸、不饱和的羧酸、一元羧酸和二羧酸。通常选择饱和的或不饱和的脂肪族烃基、芳香族烃基、卤化的烃基或氢原子等作为这些羧酸中除了羧基之外的其他部分。适宜的羧酸的具体实例包括饱和的一元羧酸,如甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、己酸、环己酸、月桂酸和硬脂酸;饱和的二羧酸,如草酸和己二酸;芳香族羧酸,如苯甲酸和对苯二甲酸;其中烃基的氢原子被卤素原子或有机甲硅烷基取代的羧酸,如氯乙酸、二氯乙酸、三氟乙酸、对氯苯甲酸和三甲基甲硅烷基乙酸;不饱和的脂肪酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸和油酸;除了羧基外还具有羟基、羰基或氨基的化合物,即,羟基酸如乳酸,酮酸如乙酰乙酸,醛酸如乙醛酸和氨基酸如谷氨酸。

[0185] 当异构体还原剂包括 (b) 羧酸的酸酐时,羧酸的酸酐的适宜实例包括乙酸酸酐、丙酸酸酐和苯甲酸酸酐。这些羧酸的酸酐可经由反应系统中的反应或分解得到,所述反应系统包括:乙酰氯、丁酰氯、苯甲酰氯和其他的羧酸卤化物,羧酸的金属盐如乙酸锌 10 和乙酸铈,以及通过光或热分解的羧酸酯如 (2-硝基苄基)丙酸酯。

[0186] 在异构体还原剂包括 (c) 甲硅烷基化的羧酸的实施方式中,甲硅烷基化的羧酸的适宜实例包括:三烷基甲硅烷基化的羧酸,如三甲基甲硅烷基甲酸酯、三甲基甲硅烷基乙酸酯、三乙基甲硅烷基丙酸酯、三甲基甲硅烷基苯甲酸酯和三甲基甲硅烷基三氟乙酸酯;二羧酸甲硅烷基化物、三羧酸甲硅烷基化物或四羧酸甲硅烷基化物,如二甲基二乙酰氧基硅烷、二苯基二乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、二叔丁氧基二乙酰氧基硅烷和四苯甲酸化硅。

[0187] 基于由通式 (i-c) 表示的末端烯基化合物的总量,异构体还原剂通常以 0.001 至 20 的重量百分比,或以 0.01 至 5 重量百分比,或者以 0.01 至 1 重量百分比的量使用。适宜用作异构体还原剂的市售的甲硅烷基化的羧酸的实例是 DOW CORNING® ETS900 和 XIAMETER® OFS-1579Silane,均来自 Dow Corning Corporation of Midland, MI。

[0188] 氢化硅烷化反应如下进行:在异构体还原剂和驱使反应完成的充足的过渡金属催化剂的存在下以适宜的时间间隔和温度使通式 (i-c) 描述的化合物与过量的氢化硅反应。作为可选的是,可以加入适宜的溶剂来促进混合。使用核磁共振或红外光谱等各种仪器法来监测反应进程。例如,优选的条件是 30℃~90℃,时间为 1 小时~10 小时,每摩尔的氟化合物使用 1.05 摩尔~30 摩尔的三氯硅烷,使用 0.001 毫摩尔~10 毫摩尔的 Pt,其供给形式为 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷催化剂的铂络合物,即,VIII 族过渡金属和基于氟化合物 (i-c) 的量为 0.01 重量百分比至 1 重量百分比的异构体还原剂。通过真空蒸馏能够从反应产物中容易地除去任何过量的氢化硅。

[0189] 如果将三氯硅烷用于氢化硅烷化,则优选通过使相对于 1 摩尔的第一反应中得到的化合物为 0.05 摩尔~10 摩尔过量的原甲酸三甲基酯和甲醇的混合物在 30℃~70℃ 反应 1 小时~10 小时来进行第二反应(烷氧基化)。核磁共振或红外光谱等各种仪器法可用于监测反应进程。通过真空蒸馏能够从反应产物中容易地除去任何过量的原甲酸三甲基酯和甲醇。在以胺化作为第二反应的情况中,需要超过 6 摩尔当量过量的烷基胺,这是因为 3 摩尔当量的胺用于氯原子的置换反应,而另外 3 摩尔当量的胺则用于中和相对于每 1 摩尔的 SiCl_3 而消除的 3 摩尔当量的 HCl 。

[0206] 无机层或包含这种无机化合物的无机材料可以是单层的,也可以是多层的。无机层用作抗反射层,并可以通过诸如湿式涂布、PVD(物理气相沉积)、CVD(化学气相沉积)等已知方法形成。湿式涂布法的实例包括浸涂、旋涂、流涂、喷涂、辊涂、凹板式涂布(gravure coating)等方法。PVD法的实例包括真空蒸发、反应性沉积、离子束辅助沉积、溅射、离子镀膜法等方法。

[0207] 在有机材料当中,透明塑料材料的实例包括含有各种有机聚合物的材料。从透明度、折射率、分散性等光学性质,以及诸如抗冲击性、耐热性和耐久性等各种其他性质的角度考虑时,用作光学部件的材料通常包括聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯等)、聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等)、聚酰胺(尼龙6、尼龙66等)、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酰亚胺、聚乙烯醇、乙烯乙烯基醇、丙烯酸树脂、纤维素(三乙酰基纤维素、二乙酰基纤维素、赛璐玢(cellophane)等),或所述有机聚合物的共聚物。提及的这些材料可以是本发明中需处理的透明塑料材料的实例。更具体而言,对于例如眼科元件等光学元件,这些材料可包括在内。眼科元件的非限制性实例包括:矫正和非矫正镜片,包括单视镜片(single vision lenses)或多视镜片(multi-vision lenses),例如双焦点、三焦点和渐进式镜片等,这些镜片可以是分段式的也可以是非分段式的,以及其他的用于矫正、保护或增强视力的元件,包括而不限于隐形镜片、眼内镜片、放大镜片和保护性镜片或护目镜。用于眼科元件的优选材料包括一种或多种聚合物,所述聚合物选自聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚砜、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚碳酸酯的共聚物、聚烯烃尤其是聚降冰片烯、二乙二醇-双(烯丙基碳酸酯)聚合物(称为CR39)及共聚物、(甲基)丙烯酸聚合物和共聚物尤其是衍生自双酚A的(甲基)丙烯酸聚合物和共聚物、硫化(甲基)丙烯酸聚合物和共聚物、氨基甲酸酯和硫化氨基甲酸酯聚合物和共聚物、环氧聚合物和共聚物以及环硫化物聚合物和共聚物。

[0208] 材料的实例包括通过将诸如抗静电剂、UV吸收剂、增塑剂、润滑剂、着色剂、抗氧化剂、阻燃剂等已知的添加剂添加至这些有机材料的有机聚合物中而制备的那些材料。

[0209] 待用于本发明的材料可以通过在有机材料上形成无机层而制备的材料。在该情况中,无机层用作抗反射层,并且可以通过上述的方法形成在有机材料上。

[0210] 待处理的无机材料或有机材料没有特殊限定。用作光学部件的透明的塑料材料通常为膜或片材的形式。膜或片材形式的这些材料也可以用作本发明的材料。膜或片材形式的材料可以是有机聚合物的单层,或多种有机聚合物的层压体。厚度没有特殊限定,不过优选0.01mm~5mm。

[0211] 在透明塑料材料与无机层之间具有硬涂层的材料可用于本发明的基材。硬涂层改善了材料表面的硬度,也使材料的表面平整而光滑,由此改善了透明塑料材料与无机层之间的粘附性。因此,可以防止铅笔或类似的负载所造成的刮擦。此外,硬涂层可抑制因透明塑料材料弯曲而导致的无机层的破裂,由此改善光学部件的机械强度。

[0212] 硬涂层的材料没有特殊限定,只要其具有透明度、适宜的硬度和机械强度即可。例如,热塑性树脂和通过电离辐射或紫外线辐射固化的树脂是UV固化型丙烯酸树脂和有机硅树脂,特别优选热塑性聚硅氧烷树脂。该树脂的折射率优选等于或接近于透明塑料材料的折射率。

[0213] 以上提及的材料可以用作本发明的抗反射光学部件的透明材料。特别是,在表面

上包括抗反射层的该材料可以是包括抗反射层的透明材料。本发明的抗反射的光学部件可以通过在这种材料的表面上形成防污层而获得。

[0214] 除了该光学部件之外,本发明的表面处理组合物还可以应用于用于汽车或飞机的窗口部件,由此提供高级功能。为了进一步改善表面硬度,还可以通过所谓的溶胶-凝胶过程组合使用本发明的表面处理组合物与 TEOS(四乙氧基硅烷)来进行表面改性。

[0215] 在纳米压印(nanoimprinting)过程中使用本发明的表面处理组合物作为脱模剂,能够容易地实现精确的脱模。用本发明的表面处理组合物对表面进行处理时,处理用组合物几乎扩散为单层的状态,因此得到的层的厚度仅为几个纳米。尽管具有这样的厚度,却仍然可以形成水接触角为 110° 以上的表面,正如后面的实施例中所示。

[0216] 本发明的表面处理组合物具有优异的防液性,因此能够应用于光刻技术和器件的形成。

[0217] 此外,通过处理陶瓷材料的表面,还可以制造容易维护的卫生洁具和外墙。

[0218] 形成处理层的方法没有特殊限定。例如,可以使用湿式涂布法和干式涂布法。

[0219] 湿式涂布法的实例包括浸涂、旋涂、流涂、喷涂、辊涂、凹板式涂布等方法。

[0220] 干式涂布法的实例包括真空蒸发、溅射、CVD 等方法。真空蒸发法的具体实例包括电阻加热、电子束、高频加热、离子束等方法。CVD 法的实例包括等离子体 CVD、光 CVD、热 CVD 等方法。

[0221] 此外,也可以通过常压等离子体法进行涂布。

[0222] 使用湿式涂布法时,稀释用溶剂没有特殊限定。考虑到组合物的稳定性和挥发性时,优选以下化合物:具有 5 ~ 12 个碳原子的全氟脂肪烃,如全氟己烷、全氟甲基环己烷和全氟-1,3-二甲基环己烷;多氟化芳香烃,如双(三氟甲基)苯;多氟化脂肪烃、全氟丁基甲基醚和类似的 HFE 等。这样的溶剂可以单独使用或作为两种以上的混合物使用。

[0223] 对于具有复杂形状和/或大面积的材料,则优选使用湿式涂布法。

[0224] 另一方面,在考虑形成防污层时的工作环境时,则优选不需要稀释用溶剂的干式涂布法。特别优选真空蒸发法。

[0225] 通过干式涂布法或湿式涂布法在材料上形成防污层之后,必要时可以进行加热、增湿、催化后处理、光辐照、电子束辐射等。

[0226] 通过使用本发明的防污剂形成的防污层的厚度没有特殊限定。就防污性质而言优选 $1\text{nm} \sim 30\text{nm}$,就光学部件的抗刮伤性和光学性能而言更优选 $1\text{nm} \sim 10\text{nm}$ 。

[0227] 通过下列实施例对本发明进行进一步具体的说明,不过本发明并不限于这些实施例。

[0228] 本说明书中的有机硅化合物或含氟化合物的组成分析如下。

[0229] 聚合物组成(通过 ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR、IR 分析)

[0230] 通过 ^{19}F NMR 的测量结果计算平均分子量,通过 ^1H NMR 的测量结果计算混合物中各成分的摩尔比(摩尔%)。在本说明书全篇中的“平均分子量”是指数均分子量。

[0231] 产率根据理想情况计算,即有机硅化合物和含氟化合物二者的前体设为 100%,其中,反应性含氟化合物的全部前体均转化为目标反应产物。

[0232] 实施例

[0233] 实施例 1

[0234] 该实施例涉及以上描述的本发明的表面处理组合物以及用于制造该表面处理组合物的方法。

[0235] 步骤 (a) :

[0236] 使用的原料混合物是 700g (0.175 摩尔) 由化学式 $F-(CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2-COF$ 表示的 ω -氟聚全氟环氧丁烷基酰基氟 (平均分子量:4000) 和 300g (0.075 摩尔) 由化学式 $F-(CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_3$ 表示的全氟聚环氧丁烷 (平均分子量:4200) 的混合物。

[0237] 在氮气流下,在 3.0L 配备有搅拌器、滴液漏斗、回流冷凝器和温度计的四颈烧瓶中装入 330g 二甘醇二甲醚,然后在搅拌的条件下向其中加入 11.4g (0.3 摩尔) of $NaBH_4$ 。向其中以 10mL/ 分钟的速率滴加上述的原料混合物。完成滴加后,使液相的温度升至约 110°C,并使反应在该反应温度进行 8 小时。反应之后,使烧瓶内容物冷却至 40°C 以下,向其中加入 700g 全氟己烷,随后搅拌 10 分钟。然后进一步冷却至 5°C 以下,滴加 140mL 离子交换水。然后,在滴加 1000g 的 3N-HCl 溶液之后,使用分液漏斗将液相分成两相 (上层和下层),分离获得下层相 (有机相)。由此得到的有机相用 3N-HCl 溶液 / 丙酮 (340g/340g) 洗涤三次。通过减压蒸馏完全除去挥发性部分之后,获得 950g (产率 95%) 反应混合物。

[0238] 根据所得反应混合物的 IR 分析,在 $1890cm^{-1}$ 的来自 $-C(=O)F$ 的吸收完全消失,新出现了在 $3300cm^{-1}$ 的来自 $-CH_2OH$ 的吸收。因此,反应混合物被确认为由化学式 $CF_3CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2)_a-O-CF_2CF_2-CH_2OH$ 表示的全氟聚环氧丁烷醇和由化学式 $CF_3CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2)_a-O-CF_2CF_3$ 表示的全氟聚环氧丁烷的混合物。

[0239] 在该反应混合物中,全氟聚环氧丁烷醇 (平均分子量为 4000) 的含量为 70 摩尔%,全氟聚环氧丁烷 (平均分子量为 4200) 的含量为 30 摩尔%。

[0240] 步骤 (b) :通过色谱法进行的纯化步骤

[0241] 通过填充有硅胶的柱子 (溶剂:Vertrel XF, 来自 DuPont) 对获自步骤 (a) 的反应混合物进行色谱分离,由此获得 660g (纯度 98 摩尔%) 基本上由以化学式 $CF_3CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2)_a-O-CF_2CF_2-CH_2OH$ 表示的全氟聚环氧丁烷醇构成的纯化材料。在该纯化材料中,由化学式 $CF_3CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2)_a-O-CF_2CF_3$ 表示的全氟聚环氧丁烷的含量为 2 摩尔%。

[0242] 步骤 (c) :烯丙基化反应

[0243] 在氮气流下,在 3.0L 配备有搅拌器、滴液漏斗、回流冷凝器和温度计的四颈烧瓶中装入 500g (0.125 摩尔) 的混合物 ($CF_3CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2)_a-O-CF_2CF_2-CH_2OH/CF_3CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2)_a-O-CF_2CF_3=98$ 摩尔%/2 摩尔%),并在搅拌的条件下向其中添加 300g 的 1,3-双(三氟甲基)苯。加入 10g (0.25 摩尔) 的氢氧化钠之后,使液相的温度升至约 65°C,并使反应在该反应温度进行 4 小时。4 小时之后,加入 30g (0.24 摩尔) 烯丙基溴。加入烯丙基溴后,使反应在 65°C 进行 8 小时。反应之后,使烧瓶内容物冷却至 40°C 以下,向其中加入 200g 全氟己烷,随后搅拌 10 分钟。然后进一步冷却至 5°C 以下,滴加 150g 的 3N-HCl 溶液,使用分液漏斗将液相分成两相 (上层和下层),分离获得下层相 (有机相)。将由此得到的有机相用 3N-HCl 溶液 / 丙酮 (150g/150g) 洗涤三次。通过减压蒸馏完全除去挥发性部分之后,获得 480g (产率 96%) 反应混合物。

[0244] 根据 ^1H-NMR 和 $^{19}F-NMR$ 的分析,确认所得反应混合物为 $CF_3CF_2CF_2(OCF_2CF_2CF_2)_{22}O-CF_2CF_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 和 $CF_3CF_2CF_2(OCF_2CF_2CF_2)_{22}OCF_2CF_3$ (比率为 98 摩尔%/2 摩尔%) 的混合物。

[0245] 步骤 (d) (1) :通过三氯硅烷进行甲硅烷基化,随后进行烷氧基化

[0246] 向 300mL 配备有磁力搅拌棒、水冷回流冷凝器、温度控制和干燥氮气顶部空间吹扫的三颈烧瓶中加入 80.0g 的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (混合物的比率为 98 摩尔 %/2 摩尔 %, FW 4521g/ 摩尔)、40.0g 的 1,3-双(三氟甲基)苯、0.24g Dow Corning® ETS 900 和 4.06g 三氯硅烷。将内容物加热至 60℃,然后用 80 分钟逐渐加入与 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合的 Pt 金属。使内容物在 65℃ 维持额外的 120 分钟以制造 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 的混合物。由反应混合物中真空除去残留的三氯硅烷和溶剂,之后加入 10.0g 原甲酸三甲酯、10.0g 甲醇和 20.0g 1,3-双(三氟甲基)苯。使烧瓶内容物在 60℃ 保持 3 小时以促进氯硅烷的甲氧基化。过量的反应试剂在真空下除去。加入 4.0g 活性炭。通过在 0.5 微米的膜上的硅藻土助滤剂 (Celite filter aid) 的床对产物进行过滤。产物混合物 (X), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (混合物的比率为 81 摩尔 %/17 摩尔 %/2 摩尔 %) 作为滤出液被分离。红外和核磁共振光谱的分析显示 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ 和 SiCl 官能性完全消失。

[0247] 下列步骤 (i) 至 (iii) 涉及眼科镜片的防污处理以及由此获得的镜片。

[0248] (i) 眼科镜片的预处理:

[0249] 在基材上实现涂布,该基材是基于 CR39. RTM. 的眼科镜片,其在两侧上均包括对应于专利文献 EP614957 中的实施例 3 的聚硅氧烷型的耐磨涂层。在超声清洁槽中洗涤镜片,在 100℃ 的温度蒸最少 3 小时。所述镜片随后准备进行处理。处理的镜片是圆形镜片。

[0250] (ii) 镜片的制备 (具有非反射的疏水 / 疏油涂层的镜片的制备)

[0251] 使用的真空处理机是来自 Leybold Optics 的 Syrus 3 机器,其配置有电子枪、离子枪和具有焦耳效应的蒸发源。将镜片放置在配有可容纳待处理镜片的圆形开口的圆盘传送带上,凹侧面向蒸发源和离子枪。

[0252] 进行抽真空直至达到二次真空。

[0253] 然后,使用电子枪进行 4 个非反射光学层的连续蒸发,高指数 (IH),低指数 (B1), HI, BI : ZrO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 。

[0254] 最后,通过蒸发沉积以上获得的反应混合物 (X) 作为疏水疏油涂层。

[0255] 将给定量的以上获得的反应混合物 (X) 放置在直径为 18mm 的铜腔室中,再将其放置在焦耳效应坩埚 (钽坩埚) 中。通过蒸发沉积厚度为 1nm ~ 5nm 的疏水疏油涂层。

[0256] 沉积厚度使用石英检测器测量。

[0257] 随后,将封入物再次加热,设置处理室使其返回以接通大气。

[0258] 然后将镜片倒置,使凸侧朝向处理区。凸侧的处理与凹侧的相似 (重复以上的步骤 (ii))。

[0259] (iii) 测试和测量

[0260] (iii-1) 耐久性程序 A:

[0261] 使来自 FACOL 的 "Microfiber M840S 30X40" 浸没在 25℃ 的水中 1 分钟,然后取出置于空气中。在施加 3.5kg 荷载的同时 (在 25℃、40% ~ 60% 的湿度的空气中) 用该 Microfiber 对具有防水膜的塑料镜片的表面进行机械摩擦,该机械摩擦以往复运动的方向

式(1个周期对应于1次向前加上1次向后的运动)进行1200次(即,600个循环)、2400次(即,1200个循环)、3600次(即,1800个循环)、4800次(即,2400个循环)和6000次(即,3000个循环),每隔600个摩擦循环测量静态接触角。将机械摩擦设备设定为7分钟内进行600个循环。

[0262] (iii-2) 耐久性程序 B:

[0263] 使来自 FACOL 的“Microfiber M840S 30X40”浸没在 25℃的水中 1 分钟,然后取出置于空气中。在施加 3.5kg 荷载的同时(在 25℃、40%~60% 的湿度的空气中)用该 Microfiber 对具有防水膜的塑料镜片的表面进行机械摩擦,该机械摩擦以往复运动的方式(1个周期对应于1次向前加上1次向后的运动)进行2400次(即,1200个循环)、4800次(即,2400个循环)、7200次(即,3600个循环)、9600次(即,4800个循环)和12000次(即,6000个循环),每隔1200个摩擦循环测量静态接触角。将机械摩擦设备设定为14分钟内进行1200个循环。

[0264] (iii-3) 与水的静态接触角

[0265] 使用接触角测量仪(DSA 100,由 KRUSS Advancing Surface Science 制造),使用针在 25℃将体积为 4 微升的水滴沉积在镜片凸侧的最高部分。水滴与表面之间的角被定义为“与水的静态接触角”。使用 DSA 100 的“drop shape analysis(滴形分析)”软件测量该角度。采用该技术和该设备,测量的不确定度为 $\pm 1.3^\circ$ 。

[0266] 实施例 2

[0267] 按照上述过程进行运行。使用上述的耐久性测试程序 A 测试三个镜片,对于各步骤的每个镜片,进行 3 次静态接触角的测量。表 1 显示了对 3 个镜片进行的三次测量结果的平均值:

[0268]

表 1 (使用耐久性程序 A, 产物混合物 X)						
循环的次数	无循环	600 个循环 @ 3.5 kg	1200 个循环 @ 3.5 kg	1800 个循环 @ 3.5 kg	2400 个循环 @ 3.5 kg	3000 个循环 @ 3.5 kg
3 个镜片的静态接触角的平均值($^\circ$)	120 $^\circ$	112 $^\circ$	112 $^\circ$	112 $^\circ$	112 $^\circ$	113 $^\circ$

[0269] 注释:“@3.5kg”是每个循环所用的荷载。

[0270] 实施例显示,防污涂层在 600 个循环后仅有一小点损坏,不过其表现出涂层的极高的耐久性。确实,接触角从 1200 个循环至 3000 个循环均保持稳定,并且保持为很高的水平。

[0271] 比较例 1

[0272] 根据与实施例 1 类似的过程获得产物混合物 (XX),不同之处在于不进行步骤 (b),获自步骤 (a) 的反应混合物用于步骤 (c) 以代替获自步骤 (b) 的纯化材料,以上所得的反应混合物用于步骤 (d),不过不加入 Dow Corning® ETS 900。

[0273] 在产物混合物 (XX) 中, 硅烷官能性全氟聚醚的含量为 28 摩尔 %, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{22}\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 的含量为 30 摩尔 %, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{22}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 的含量为 42 摩尔 %。

[0274] 实施例 3

[0275] 根据与实施例 1 类似的过程获得产物混合物 (XXX)。该产物混合物 (XXX) 包含 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (混合物的比率为 77 摩尔 %/21 摩尔 %/2 摩尔 %)。

[0276] 根据与实施例 2 相同的步骤制备表面经处理的镜片, 不同之处在于使用比较例 1 的反应混合物 (XX) 或实施例 3 的反应混合物 (XXX)。耐久性程序 B 用于对处理进行比较。结果显示在表 2 中。

[0277]

表 2 (耐久性程序 B)							
循环的次数		无循环	1200 个循环 @ 3.5kg	2400 个循环 @ 3.5kg	3600 个循环 @ 3.5kg	4800 个循环 @ 3.5kg	6000 个循环 @ 3.5kg
3 个镜片的静态接触角的平均值(°)	产物混合物 (XXX)	119°	120°	106°	105°	105°	104°
	比较例 1, 产物混合物 (XX)	104°	100°	98°	97°	95°	94°

[0278] 注释: “@3.5kg” 是每个循环所用的荷载。

[0279] 通过比较表 2 中使用产物混合物 (XXX) 的实施例 2 和比较例 1 (产物混合物 (XX)) 的结果, 可以清楚地知晓, 纯化步骤 (b) 大大有助于降低防污层的表面能并增大其耐久性。

[0280] 实施例 4

[0281] 根据与实施例 1 类似的过程获得反应混合物 (YY), 不同之处在于步骤 (d) (1) 中的烷氧基化反应由如下的胺化反应取代:

[0282] 步骤 (d) (1): 通过三氯硅烷进行甲硅烷基化, 随后进行胺化

[0283] 向 100mL 配备有磁力搅拌棒、水冷回流冷凝器、温度控制和干燥氮气顶部空间吹扫的三颈烧瓶中加入 36.78g 的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (混合物的比率为 98 摩尔 %/2 摩尔 %, FW 4070g/摩尔)、18.91g 1,3-双(三氟甲基)苯、0.0879g Dow Corning® ETS 900 和 7.72g 三氯硅烷。将内容物加热至 60℃, 然后用 3.25 小时逐渐加入与 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合的 Pt 金属。使内容物在 60℃ 维持额外的 30 分钟, 以制造 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 的混合物。由反应混合物真空除去残留的三氯硅烷和溶剂。

[0284] 将该混合物转移至含有 87.04g 全氟己烷的 250mL 配备有磁力搅拌棒、干冰 (CO_2)

冷却回流冷凝器、温度计和干燥氮气顶部空间吹扫的三颈烧瓶中,之后使其凝集在 37g 无水二甲基胺中,反应混合物被冷却至 7℃。使干冰挥发,将内容物温热整夜至室温,由此将过量的二甲基胺清除。加入 0.33g 活性炭。通过在 0.5 微米膜上的硅藻土助滤剂的床对产物进行过滤。产物混合物 (YY), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ (混合物的比率为 85 摩尔 %/2 摩尔 %/13 摩尔 %) 作为滤出液被分离。红外和核磁共振光谱的分析显示 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ 和 SiCl 官能性完全消失。

[0285] 实施例 5

[0286] 根据实施例 1 的步骤重复进行合成,不同之处在于步骤 (d) 氢化硅烷化通过三甲氧基硅烷来完成,避免不得不在额外的步骤中进行甲氧基化。

[0287] 向 100mL 配备有磁力搅拌棒、水冷回流冷凝器、温度控制和干燥氮气顶部空间吹扫的三颈烧瓶中加入 20.5g 的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (混合物的比率为 98 摩尔 %/2 摩尔 %, FW 4521g/摩尔)、10.0g 1,3-双(三氟甲基)苯、0.06g Dow Corning® ETS 900 和 1.94g 三甲氧基硅烷。将内容物加热至 60℃,然后用 0.5 小时逐渐加入与 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合的 Pt 金属。使内容物在 60℃ 维持额外的 50 分钟以制造 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 的混合物。从反应混合物真空除去残留的三甲氧基硅烷和溶剂,然后加入 1.1g 活性炭。通过在 0.5 微米膜上的硅藻土助滤剂的床对产物进行过滤。产物混合物 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (混合物的比率为 81 摩尔 %/17 摩尔 %/2 摩尔 %) 作为滤出液被分离。红外和核磁共振光谱的分析显示 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ 官能性完全消失。

[0288] 根据与实施例 2 相同的步骤制备表面经处理的镜片,不同之处在于使用实施例 4 的反应混合物 (YY)。使用上述的耐久性测试程序 B 测试三个镜片,对于各步骤的每个镜片,进行 3 次静态接触角的测量。表 3 显示了对 3 个镜片进行的三次测量结果的平均值:

[0289]

表 3 (耐久性程序 B)						
循环的次数	无循环	1200 个循环 @ 3.5 kg	2400 个循环 @ 3.5 kg	3600 个循环 @ 3.5 kg	4800 个循环 @ 3.5 kg	6000 个循环 @ 3.5 kg
3 个镜片的静态接触角的平均值(°)	120°	114°	112°	112°	109°	109°

[0290] 注释:“@3.5kg”是每个循环所用的荷载。

[0291] 表 3 的结果证明,涂层具有极高的耐久性。确实,接触角从 1200 个循环至 6000 个循环保持稳定,并且保持为很高的水平。

[0292] 此外,通过将本发明的光学元件或抗反射光学部件与偏转板等光学功能部件粘接

而得到的光学功能性部件在其表面上形成具有上述优异的功能性和高度耐久性的处理层，因而，在与例如各种显示器（液晶显示器、CRT 显示器、投影显示器、等离子体显示器、EL 显示器等）的显示屏的前面板接合时提供了本发明的具有很高的图像识别性的显示器件。

[0293] 此外，使用本发明的表面处理组合物在材料表面上形成的处理层极薄，因而具有高度精确的加工性和优异的显微机械加工性。

[0294] 工业实用性

[0295] 本发明所得到的表面处理组合物适合用作对各种基材，尤其是要求透射率的光学材料的表面赋予防污性的表面处理剂。