

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F 8/42

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97195111.X

[43]公开日 1999年6月23日

[11]公开号 CN 1220673A

[22]申请日 97.4.23 [21]申请号 97195111.X

[30]优先权

[32]96.5.31 [33]US [31]08/659,053

[86]国际申请 PCT/US97/06882 97.4.23

[87]国际公布 WO97/46598 英 97.12.11

[85]进入国家阶段日期 98.11.30

[71]申请人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 T·M·米尔本 J·F·基斯特纳

L·A·利恩

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

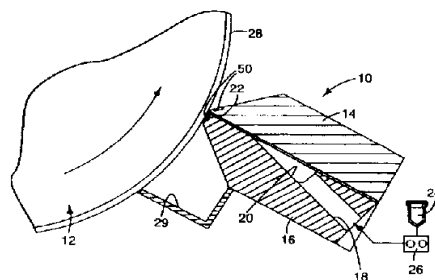
代理人 章鸣玉

权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 耐久性低表面能化合物和制品、装置、及其使用方法

[57]摘要

发现了具有氟代脂族侧基、有机增溶侧基和可与环氧-硅烷反应(并已与环氧-硅烷反应)的侧基的新颖的高分子化合物。这些化合物容易施涂、磨蚀并具有耐冲击性,可在涂布模头、导布器和其他涂层及与流体接触表面上形成耐久性低表面能的、可减少起条现象的表面。



权 利 要 求 书

1. 一种高分子化合物，含氟化低聚物部分，该氟化低聚物部分含氟代脂族侧基、有机增溶侧基和已与环氧-硅烷反应的侧基。

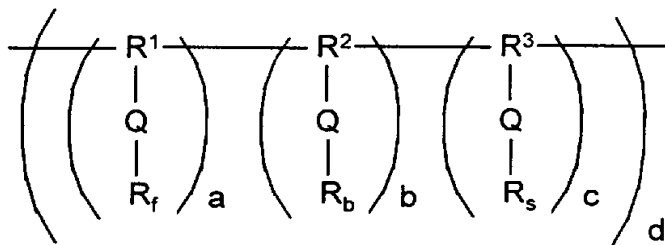
5 2. 如权利要求 1 所述的高分子化合物，其中，氟化低聚物部分含一个脂族主链，在该主链上连接着下列基团：

 (i) 具有全氟化端基的氟代脂族基团；

 (ii) 含许多碳原子并可任意地含一个或多个链接的氧原子的有机增溶基团；

10 (iii) 可与环氧-硅烷反应的有机官能团，各氟代脂族基团、有机增溶基团和可与环氧-硅烷反应的有机官能团通过共价键、杂原子或有机连接基团而独立地连接在脂族主链上。

3. 如权利要求 1 所述的高分子化合物，其中，氟代脂族低聚物部分用下式表示：



15 式中， R^1 、 R^2 和 R^3 分别表示由氟化单体、二官能单体和增溶单体得到的聚合单元并共同形成脂族主链；

 各 Q 独立地表示共价键、杂原子或有机连接基团；

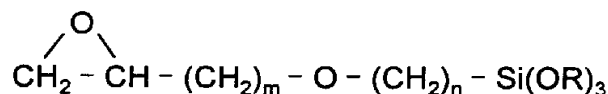
R_f 表示含全氟化端基的氟代脂族基团；

R_b 表示可与环氧-硅烷反应的基团；

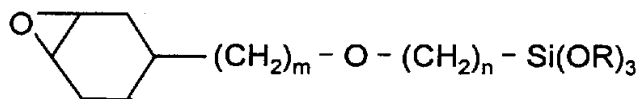
20 R_s 表示含许多碳原子并可任意地含一个或多个链接的氧原子的有机增溶基团；

 a、b、c 和 d 是使本化合物为低聚物的整数；

 环氧-硅烷用下式表示



25 或



式中，m 和 n 是 1 至 4 的整数；

R 是碳原子在 10 个以下的脂族基团；碳原子在 10 个以下的酰基；或式

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_j\text{Z}$ 的基团, 其中 j 是至少为 1 的整数; Z 是碳原子在 10 个以下的脂族基团。

4. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 氟化低聚物部分含约2-25个氟代脂族基团。

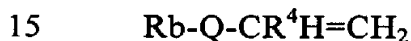
5. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中, 氟化低聚物部分含许多增溶基团。

6. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中, 增溶基团含约 8 - 50 个碳原子, 为直链、支链、环状或它们的组合。

7. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中, 增溶基团与氟化低聚物侧接、与氟化低聚物链接或上述两者的混合。

10 8. 制备权利要求 1 的组合物的方法, 它包括以下步骤:

(i) 在惰性溶剂中, 于链转移剂和自由基引发剂的存在下将下式表示的单体混合:



Rf表示含全氟化端基的氟代脂族基团:

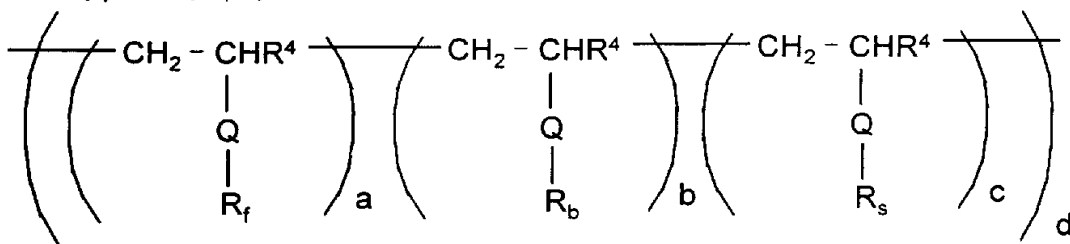
Rs 表示含许多碳原子并可任意地含一个或多个链接的氧原子的有机增溶基团:

Rb 表示可与环氧-硅烷反应的基团;

20 各 R^4 表示氢、卤素或甲基;

各 O 独立地表示共价键、杂原子或有机连接基团:

(ii) 使上述单体反应, 形成包含一种或多种低聚物的组合物, 这些低聚物含有用下式表示的部分:



25 式中, Q、Rf、Rs、Rb、R⁴的定义同上, a、b、c和d是使本化合物为低聚物的整数;

(iii) 將由步驟 (ii) 得到的中間體進一步地與環氧-硅烷聚合。

9. 用权利要求 1 的高分子化合物制造液体涂布装置以将使用时出现的液体起条纹现象减少到最低程度的方法, 它包括以下步骤:

30 将底涂涂料施涂在涂布装置与液体接触的部分;

将底涂层固化，形成底涂过的表面；

将高分子化合物施涂在底涂过的表面;

99-11-30

对高分子化合物进行辐射固化，形成低表面能表面。

10. 如权利要求 9 所述的方法，该方法还包括以下步骤：

将涂布装置中待施加底涂涂料的部分弄糙；

将涂布装置中已施涂底涂涂料的部分弄糙；

5 在施加高分子化合物步骤之后，将涂布装置加热。



说明书

耐久性低表面能化合物和制品、装置、及其使用方法

5

发明领域

本发明涉及新颖的高分子化合物和它们作为模头、导布器、及涂布装置和其他与流体接触部件的其他表面的耐久性低表面能涂层的应用。更具体地说，本发明涉及新颖的高分子化合物和它们与涂布模头合用以将起条现象和由清洗模头工序引起的损伤减少到最低程度。

10

发明背景

将液体施加即涂布在基材（薄片）上的方法是公知的。然而，该方法会很复杂，这取决于所用的液体和基材，并取决于最终产品的性能目标以及该方法本身。已开发出许多经过变化的涂布装置和涂布方法以满足特殊的涂布需要。

15

美国专利 No. 2,681,294 公开了一种真空方法，可使用于直接挤出和滑动式计量涂布系统的涂布液珠（coating bead）稳定化。这样的稳定化可提高这些系统的涂布能力。然而，这些涂布系统缺乏提供某些涂布产品要求的薄的湿层所需的足够的综合能力，即使是在液体粘度非常低的条件下。

20

美国专利 No. 4,445,458 公开了一种挤出型液珠涂布模头，它具有拉下的斜表面以在涂料液珠的下游侧施加边界力并减少维持液珠所需的真空量。已注意到降低真空可使颤纹、条纹和其他涂布缺陷减少到最小程度。并已注意到将斜表面与缝模轴的钝角和沿斜的缝模轴朝向移动着的薄片（悬挂）和远离移动着的薄片（自下支承）的位置最佳化可进一步改善涂布质量。最佳化的结果是，得到了涂布光敏性乳液所需的高质量。但缺乏某些涂布产品所需的薄层性能。

25

挤出模头式涂布机和滑动涂布机常遇到的一个问题是，当在基材上施用液体时会出现条纹。产生条纹的一个原因是靠近涂料液珠的模唇上的液体干固后残留所致。该原因和由此产生的条纹问题在含高挥发性溶剂的低粘度液体中尤其普遍。

30

欧洲专利申请公开公报 EP 0 581 962 A1 描述了一种减少涂布缺陷的方案。该方案是，将含氟树脂（如聚四氟乙烯）和镍的类低共熔体分散体镀在涂布装置的模头表面和模唇上。据报道，固化后，该表面具有涂布模头所需的硬度和尺寸稳定性并同时保持着氟化表面的斥水性。已注意到，该处理可防止模头表面被涂布液体弄湿并减少涂布过程中的起条、液滴流挂和边缘波痕。

35

美国专利 No. 5,380,365 描述了用低能材料（如氟化聚乙烯）覆盖（涂布）在液珠附近或下面的滑动涂布模头的表面。该覆盖层从涂布模唇尖端下面的 0.05 -

5.00mm 处开始并从涂布液珠向四周延伸。低表面能覆盖层与涂布模头尖端之间被一条露出的金属条分开。该金属条位于液珠静态接触线上。已注意到低能覆盖层可消除涂布条纹并使模头清洗变得容易。

美国专利 No. 3,787,351 (Olson) 等描述了许多已知化合物。该专利描述了含氟代脂族基团和聚氧化烯增溶基团的低聚物。这些低聚物据说可用作湿润剂以改善填充树脂复合物(如玻璃增强的聚酯或环氧树脂复合物)成形制品的机械性能。而且,美国专利 No. 4,415,615 (Esmay 等)描述了美国专利 No. 3,787,351 的一些低聚物作为表面活性剂在制备多孔压敏粘合剂中的应用以产生均匀的多孔结构。

非氟化的可聚合表面活性剂例如在美国专利 No. 4,560,599 (Regen) 中已有描述。该专利描述了一种用多官能的可聚合表面活性剂直接逐步涂布固体基材的方法。所用的可聚合表面活性剂是甲基丙烯酸酯官能的磷脂酰胆碱和磷酸酯。

Zh. Fiz. Khim., 1982, 56, 2898(摘要)描述了一种式 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{R}$ 的含氟丙烯酸酯(式中, R 是 H 或 F, n 是 1 - 4), 该含氟丙烯酸酯的用途是, 可通过共聚而使聚合物表面产生疏水性和耐化学性。

美国专利 No. 5,468,812 (Muggli 等)描述了具有至少二个氟代脂族基团侧基、至少二个有机增溶基团和一个可聚合烯基侧基的高分子的低聚氟化学表面活性剂组合物(由二官能的单体制得)。这些组合物可降低以丙烯酸酯为基的压敏粘合剂的表面能。它们可在制备以丙烯酸酯为基的压敏粘合剂中使用, 由于表面活性剂的存在, 所得粘合剂可良好地涂布并在老化后仍能保持粘合剂性能。

然而, 仍需要一种能经受正常工作条件下发生的磨损和/或冲击的能减少条纹的材料。当涂布的液体具有磨损性时和当清洗工序包括用布、刷子等擦拭表面时, 耐磨性可能特别重要。当涂布过程可能出现包括薄片即基材断裂和撞击材料的情况时, 耐冲击性会特别重要。

耐久性的能减少条纹的材料须能容易和快速地且费用低廉地施用。在施用材料时, 该施用方法应无需使涂布装置离线相当长的时间。较好的是, 施用过程较快且能在涂布位置或其附近完成, 而不需要将涂布装置装在具有高度专门化性能的设备上。

此外, 该减少条纹材料的施用方法不应有对涂布装置产生有害影响的显著危险。例如, 该方法须不应有需将涂布装置升温至临界温度以上从而产生使涂布装置尺寸变形的危险。

减少条纹材料的施用方法还应只需中等的基建投资, 方法和材料本身应做到将材料实际施用在涂布装置上仅需中等成本。

发明概述

本发明是为了克服已知材料的缺点, 具体地说, 提供在涂布模头、导布器和

其他涂布表面和其他与流体接触的表面上耐久性的减少起条现象的表面。本发明的一个实施方式包括新颖的高分子化合物，所述新颖的化合物是一种氟化学低聚物，它包含氟代脂族基团侧基、有机增溶基团侧基和可与环氧-硅烷反应的侧基。

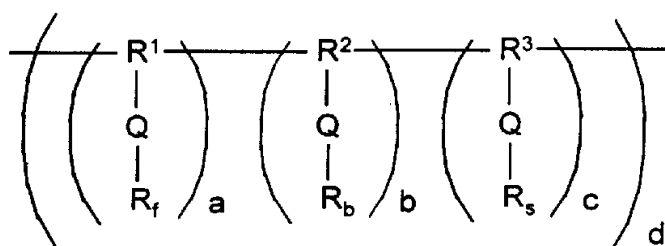
5 在一个优选实施方式中，该聚合物的氟化学部分包含一个低聚的脂族主链，在该主链上连接着下列基团：

- (i) 具有全氟化端基的氟代脂族基团；
- (ii) 含许多碳原子并可任意地含一个或多个链接的氧原子的有机增溶基团；
- (iii) 可与环氧-硅烷反应的有机官能团，

10 各氟代脂族基团、有机增溶基团和可与环氧-硅烷反应的基团通过共价键、杂原子或有机连接基团而独立地连接在低聚合脂族主链上。

在一个优选实施方式中，环氧-硅烷含环氧端基和可聚合的硅烷端基。

在另一个优选实施方式中，氟化学部分包含一个或多个式 I 表示的低聚物：



式 I

式中， R^1 、 R^2 和 R^3 分别表示由氟化单体、二官能单体和增溶单体得到的聚合单元并共同形成脂族主链；

20 各 Q 独立地表示共价键、杂原子或有机连接基团；

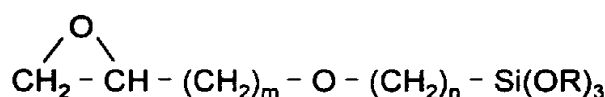
R_f 表示含全氟化端基的氟代脂族基团；

R_b 表示可与环氧-硅烷反应的有机官能团；

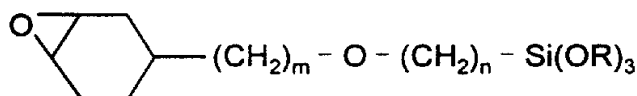
R_s 表示含许多碳原子并可任意地含一个或多个链接的氧原子的有机增溶基团；

25 a、b、c 和 d 是使本化合物为低聚物的整数；

环氧-硅烷用下式表示

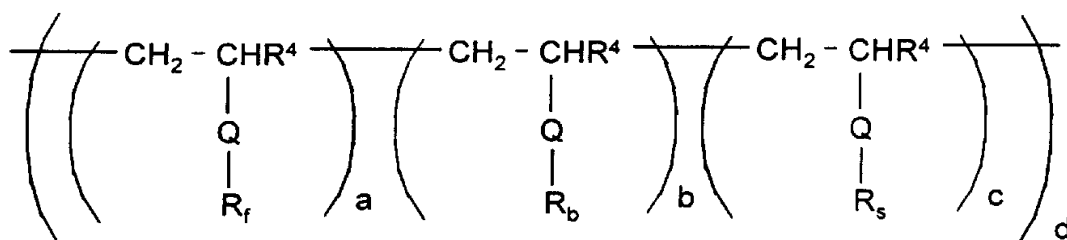


和



式中， m 和 n 是 1 至 4 的整数； R 是碳原子在 10 个以下的脂族基团；碳原子在 10 个以下的酰基；或式 $(CH_2CH_2O)_jZ$ 的基团（其中， j 是至少为 1 的整数）； Z 是碳原子在 10 个以下的脂族基团。

在又一个优选实施方式中，氟化学部分包含一个或多个式 II 表示的低聚物：



式 II

式中， R^4 为氢、卤素或甲基； R_f 、 R_s 、 R_b 、 a 、 b 、 c 和 d 的定义同上。

10 本发明还提供一种制备上述组合物的方法，它包括以下步骤：

(i) 将氟化单体、具有可与环氧-硅烷反应的基团的二官能单体、和增溶单体低聚合，形成中间体组合物；

(ii) 使步骤 (i) 的中间体与环氧-硅烷反应，以生成一种耐久性低表面能化合物。

15 此处用来表示本发明低聚物结构的化学式表明了由几类单体得到的无规聚合单元的链存在；这些化学式并非用来表示单元的聚合顺序，例如，在嵌段共聚物中的单元的“嵌段”或在链中的单元的交替。此处，术语“低聚物”或“低聚的”是指这样的化合物，它含许多聚合单元，但少于聚合物的聚合单元数目，例如为 5 至约 100 个聚合单元的链。

20 为使讨论和某些取代基的引用简化，术语“基团”和“部分”用来区分那些可被取代的化学基团与那些未被这样取代的化学基团。因此，当术语“基团”或“酰基”用来描述取代基时，该取代基包括基本基团字面定义之外的其他取代基的使用。当术语“部分”用来描述取代基时，则仅包括所指的未取代的基团。例如，词组“烷基基团”所指的不仅包括纯烃类烷基链（如甲基、乙基、丙基、叔丁基、环己基、异辛基、十八烷基等），而且包括带本领域已知取代基（如羟基、烷氧基、苯基、卤原子（F、Cl、Br 和 I）、氟基、硝基、氨基、羧基等）的烷基链。例如，烷基基团包括醚基（例如， $CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_2-$ ）、卤代烷基、硝基烷基、羧基烷基、羟基烷基、磺基烷基等。另一方面，词组“烷基部分”仅包括纯烃类烷基链，如甲基、乙基、丙基、叔丁基、环己基、异辛基、十八烷基等。

25 可与活性成分反应的取代基（如非常强的亲电性或氧化性取代基）由于其不是惰性或无害而理所当然地将被普通技术人员排除在外。

30

从下面的详细描述、实施例和权利要求书中可清楚看到本发明的其他方

面、优点和益处。

图面的简单描述

本发明的前述优点、构成和运用更容易从下面的描述和附图中清楚地看出。

5 图 1 是本发明的挤出模头的横截面侧视示意图；

图 2 是图 1 所示挤出模头的局部横截面侧视图；

图 3 是可用于在施加本发明的耐久性低表面能表面之前对表面进行喷砂处理的装置的等角示意图；

图 4 是可用于施加本发明的耐久性低表面能表面涂层的装置的等角示意图；

10 图 5 是本发明的滑动涂布装置的横截面侧视示意图；

图 6 是图 5 所示滑动涂布装置的局部横截面侧视图；

图 7 是图 6 所示滑动涂布装置的局部横截面侧视图；

图 8 是图 5 - 7 所示滑动涂布装置的局部顶视图。

15

优选实施方式的详细描述

本发明的新颖的高分子化合物尤其可用作涂布装置的模头、导布器和涂布装置的其他表面的耐久性低表面能 (DLSE) 涂层。下面揭示优选的组合物和制品、装置及组合物的使用方法。并将结合式 I 所示优选实施方式对本发明的氟代脂族低聚物部分的氟化单体、二官能单体和有机增溶单体作进一步的举例说明。

20

氟代脂族单体

氟化单体含氟代脂族基团，此处用 Rf 表示。Rf 是稳定的、惰性的和非极性的，较好的是既疏油又疏水的饱和的一价基团。氟化低聚物最好含约 2 - 25 个 Rf 基团并最好含占低聚物总重量的约 5 - 30 % (较好的是约 8 - 20 %) 的氟原子，
25 氟原子基本上位于 Rf 基团中。Rf 最好含至少 3 个 (较好的是 3 - 20 个，最好是 6 - 12 个) 碳原子。Rf 可含直链、支链或环状氟代烷基或它们的组合，或者它们与直链、支链或环状烷基的组合。Rf 最好没有可聚合的烯不饱和键并可任意地含链接的杂原子，如氧、二价或六价硫、或氮。各 Rf 最好含约 40 - 78 重量 % (较好的是约 50 - 78 重量 %) 的氟。Rf 基团的端部含全氟化端基。该端基
30 最好含至少 7 个氟原子，例如 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$ 等。全氟脂族基团 (即，式 $\text{C}_y\text{F}_{(2y-1)}$ 的那些基团) 是 Rf 的最优选的实例。

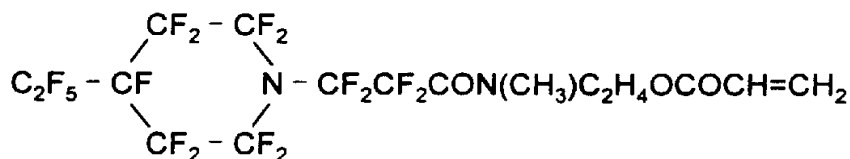
氟代脂族单体是氟化烯不饱和单体。氟化烯不饱和单体及其制备方法是已知的且公开在例如美国专利 No. 2,803,615 (Ahlbrecht 等) 和 2,841,573 (Ahlbrecht 等) 中。这些化合物的例子包括各类氟化学烯烃，如含氟代磺酰氨基基团的丙烯酸
35 酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚和烯丙基化合物、由氟化学调聚物醇、氟化学硫醇得到的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等。

在其最简单的形式中，氟化烯不饱和单体含接在烯不饱和基团上的碳氟基团。或者且较好的是，碳氟基团接在烃部分上，而烃部分又接在烯不饱和基团上。氟化学基团可直接接在烃基团上或者它可通过桥基（如磺酰氨基）进行连接。该单体的优选的烯不饱和部分是丙烯酸酯基团或甲基丙烯酸酯基团。优选的桥基是

5 磺酰氨基。

代表性的氟化烯不饱和单体如下所示：

- $$\begin{aligned} & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, \\ & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, \\ & \text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, \\ 10 & \text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2, \\ & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, \\ & (\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2)_8\text{C}_2\text{H}_2\text{SC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2, \\ & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, \\ & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2, \\ 15 & \text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{CC}(=\text{CH}_2)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}, \\ & \text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15}, \\ & \text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, \\ & \text{C}_7\text{F}_{15}\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_6\text{SC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2, \\ & \text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, \\ 20 & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2, \\ & (\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, \\ & (\text{CH}_3)_2\text{CFOC}_2\text{F}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, \\ & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, \\ & \text{C}_7\text{F}_{15}\text{C}_2\text{H}_4\text{CONHC}_4\text{H}_8\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, \\ 25 & \text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2, \\ & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_8\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, \\ & (\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, \\ & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, \\ & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2, \\ 30 & \text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2 \\ & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2=\text{CH}_2, \\ & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ & \text{C}_3\text{F}_7(\text{CFCF}_2\text{O})_2 - \text{CFCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2 \\ & \quad \quad \quad \text{CF}_3 \quad \quad \quad \text{CF}_3 \end{aligned}$$



和它们的组合。优选的氟化烯不饱和单体有丙烯酸全氟脂族磺酰氨基酯和它们的组合。代表性的优选的丙烯酸全氟脂族磺酰氨基酯包括：

- $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 5 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_8\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、和
 10 $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

有机增溶单体

- 有机增溶单体含有机增溶基团，此处用 Rs 表示。Rs 基团使在步骤 (i) 中制得的氟化低聚物可溶于有机介质（如常用溶剂，常用溶剂的例子有酮、酯、醚、
 15 烃、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的可聚合混合物等）中。Rs 基团的尤其优选的数目将取决于具体的 Rs 基团和化合物拟在其中增溶的具体介质的性质。但一般地，Rs 基团的数目较好的是例如约 2 - 60 个，更好的是约 4 - 30 个。各 Rs 基团含至少 4 个碳原子并可任意地含至少一个链接的氧原子。Rs 基团最好含约 8 - 50 个碳原子并可以是直链、支链、环状的或它们的任意组合。
 20 有机增溶基团 Rs 最好是氟化低聚物的侧基。优选的 Rs 基团包括聚氧亚烷基或聚氧化烯基（如聚氧亚乙基或聚氧乙烯基）和直链、支链、环状烷基或亚烷基（如丁基、亚丁基、辛基、亚辛基、异辛基、亚异辛基、十八烷基或亚十八烷基）和它们的组合。

- 增溶单体是公知的且一般可从市场上购得或本领域技术人员可容易地进行制
 25 备。增溶单体的例子包括丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_2 以上的（较好的是 C_4 以上）的烷基酯，如甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸十八烷基酯等；聚亚烷基二醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，如三甘醇丙烯酸酯；甲氧基聚乙二醇和聚乙二醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、被羟基封端的环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、四氢呋喃二醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯；
 30 以氨基为端基的聚醚的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

二官能单体

二官能单体含有机官能团此处用 Rb 表示，它可与环氧-硅烷反应。Rb 可以是

可与环氧-硅烷反应的任何基团。这些基团的例子包括羟基、氨基、羧酸和磺酸。Rb 最好是羟基。含这些基团的二官能单体是公知的且一般可从市场上购得或本领域的技术人员可容易地进行制备。

- 二官能单体的例子包括：丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酰胺、马来酰亚胺、
- 5 N - 异丙基丙烯酰胺、乙二醛二丙烯酰胺、N - 羟甲基丙烯酰胺、N - 羟甲基异丁烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、双丙酮异丁烯酰胺、羟甲基化双丙酮丙烯酰胺、羟甲基化双丙酮异丁烯酰胺、丙烯酸 2 - 羟基 - 3 - 氯丙酯、甲基丙烯酸 2 - 羟基 - 3 - 氯丙酯、丙烯酸和甲基丙烯酸的羟基 C₂ - C₄ 烷基酯、异丁烯二醇、烯丙氧基乙醇、邻烯丙基苯酚、二乙烯基甲醇、丙三醇 α - 烯丙基醚、丙烯酸、甲基丙烯酸
- 10 和它们的金属盐、乙烯基磺酸和苯乙烯对磺酸及它们的金属盐、3 - 氨基丁腈、单烯丙基酰胺、2 - 丙烯酰氨基 - 2 - 甲基丙烷磺酸 (AMPS) 及其盐、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚和丙烯醛。

优选的二官能单体是含羟基的丙烯酸酯单体，如：

- 甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)、
- 15 丙烯酸羟乙酯 (HEA)、
- 甲基丙烯酸羟丙酯和丙烯酸羟丙酯。

氟化低聚物

- 如上所述，氟化低聚物是下述单体的聚合物：氟化烯不饱和单体；聚氧乙烯
- 20 烯不饱和单体；和二官能的烯不饱和单体。烯不饱和化合物的例子包括各类烯烃，如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚和烯丙基化合物。可在本发明中使用的氟化低聚物可用美国专利 No. 5,468,812 中所述的方法进行制备。

- 可容易地制备氟化低聚物，由此产生上面有所需侧端官能团的高分子主链。该制备可容易地按以下方法进行：选择在单体上已有所需的官能团侧基的合适的
- 25 烯不饱和单体，这样，这些官能团侧基也附着在聚合物主链上。该制备最好通过将至少 3 种物质聚合形成丙烯酸酯主链来进行。虽然丙烯酸酯不是可使用的唯一物质，但它们是形成主链的优选物质。

- 氟化低聚物是以最终产物所需的比率将 3 种物质自由基聚合而制得的。较好的是，聚合物中各单体的比率如下：约 30 - 50 重量% 的氟化烯不饱和单体；约
- 30 44 - 64 重量% 的聚氧乙烯不饱和单体；和约 6 - 16 重量% 的含羟基的烯不饱和单体；更好的是，3 种单体的比率分别为 34.5、54、11.5 重量%。聚合在溶剂（如乙酸乙酯、2 - 丁酮、乙醇、2 - 丙醇、丙酮等）中进行。

- 在式 I 所示的优选实施方式中，脂族主链含使该化合物成为低聚物所需的足够数目的聚合单元。较好的是，主链含约 5 - 100 个（更好的是约 10 - 50 个，最
- 35 好约 20 - 40 个）聚合单元。单个聚合单元可含 1 个以上种类的侧基。然而，聚合单元最好由以下单体得到：氟化单体，即那些含氟代脂族基团的单体；增溶单

体, 即那些含增溶基团的单体; 二官能单体, 即那些含可与环氧-硅烷进一步反应的官能团的单体。化合物中几类聚合单元的相对数和绝对数最好应能使低聚物中有较佳数目的几类相应的侧基。因此, 就式 I 而言, 较好的是, a 约为 2 - 80 (更好的是约为 5 - 45); b 约为 1 - 60 (更好的是约为 2 - 30); c 约为 2 - 70

5 (更好的是约为 4 - 55)。

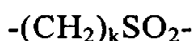
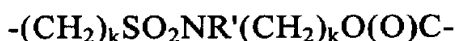
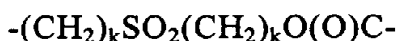
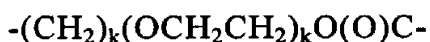
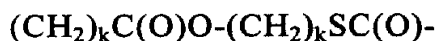
脂族主链中几类聚合单元的摩尔比以及由此确定的含氟基团、增溶基团和可聚合烯基的数目在本发明组合物的各低聚物中是不相同的。因此, 本文根据由几类单体中的每一个得到的聚合单元的总比率对本发明的组合物和低聚物作一般性描述, 而该总比率主要是由制备组合物时它们所用的相对量确定的。

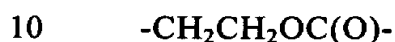
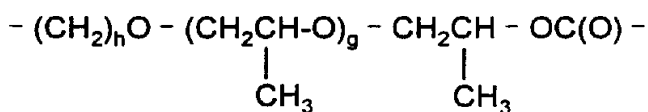
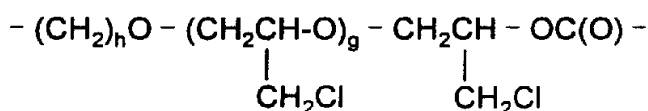
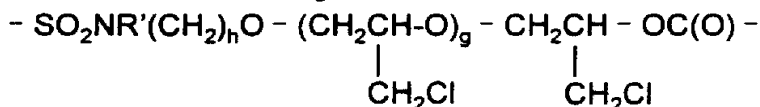
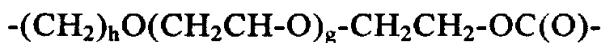
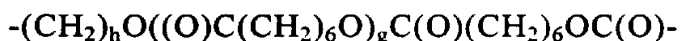
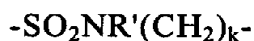
10

连接基 Q

在氟化低聚物中, 含氟基团、增溶基团和可与环氧-硅烷反应的基团通过式 I 中标为 Q 的连接基连接在脂族主链上。连接基 Q 可以是共价键、杂原子 (如 O 或 S) 或有机基团。连接基 Q 最好是含约 1 - 20 个碳原子的有机基团, 并可任意地包含含氧、氮或硫的基团或它们的组合, 最好没有下列官能团, 如可聚合的烯类双键、硫醇基、容易被夺去的氢原子 (如枯基氢) 和其他本领域技术人员已知的会明显影响自由基低聚合的官能团。适合作连接基 Q 的结构例子包括直链、支链或环状亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、氧基、氧代基、硫代基、磺酰基、亚磺酰基、亚氨基、磺酰氨基、甲酰氨基、氧羰基、亚氨基甲酸酯基、1,3-亚脲基和它们的组合 (如磺酰氨基亚烷基)。优选的连接基 Q 可根据制备是否容易和市场是否有售进行选择, 并可根据其是否将 Rf、Rs 或 Rb 连接在脂族主链上而有所不同。

下面是合适的有机 Q 基团的部分代表性一览表。在该一览表中, 各 k 独立地表示约 1 - 20 的整数, g 表示约 0 - 10 的整数, h 表示约 1 - 20 的整数, R' 表示氢、苯基、或 1 - 4 个碳原子的烷基, R'' 表示约 1 - 20 个碳原子的烷基。

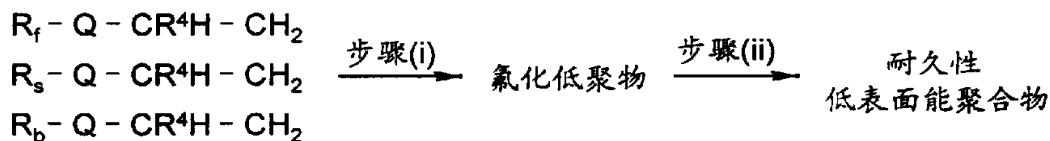




对于连接 R_f ， Q 最好是亚烷基或磺酰氨基、或者磺酰氨基亚烷基。对于连接 R_s ， Q 最好是氧羰基。对于连接 R_b ， Q 最好是亚烷基氧基羰基。

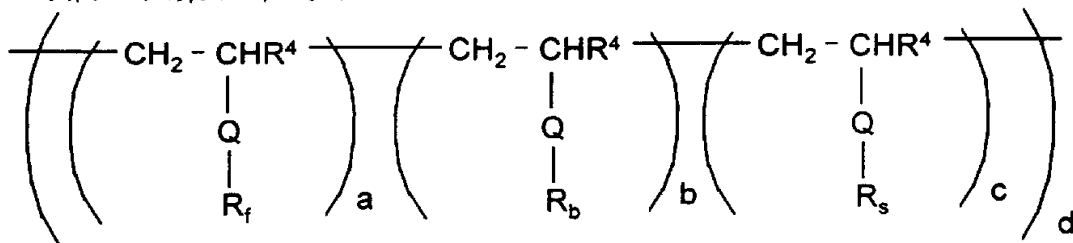
15 氟代脂族低聚物的脂族主链当然不以式 I 所示的形式存在。更确切地说，它的各个末端是氢或某种有机基团（式 I 中未表示）。端基是由于用来制备组合物的方法而存在。具体含氟化合物中的具体端基对本发明组合物功能而言并不是十分重要的。典型的端基包括氢或烷硫基，烷硫基可由烷硫基链转移剂得到。

最优选的氟化低聚物可按下面的反应流程所示进行制备：



20

在反应流程的步骤 (i) 中，将氟化单体、二官能单体和增溶单体低聚合，形成式 II 的氟化低聚物中间体。



25

式 II

在式 II 的氟化低聚物中， R^4 、Q、 R_f 、 R_s 、 R_b 、a、b、c 和 d 的定义同上。低聚物链的末端基团在上面的化学式或反应流程中未表示出来。

在反应流程的步骤 (i) 中，存在所需量的几类单体，能产生含所需相对数的各类单体的产物。在步骤 (i) 中还存在链转移剂，它可起将低聚物链终止在适当长度的作用，从而控制化合物中各类单体的绝对数。合适的链转移剂含可增长和终止自由基反应的基团且是本领域技术人员所公知的。代表性的链转移剂包括硫醇，如乙硫醇、丙硫醇、丁硫醇、正辛硫醇、叔十二烷硫醇、2-巯基乙醚、2-巯基-咪唑等。在步骤 (i) 中的链转移剂量须足以控制脂族主链中聚合单元的数目。链转移剂的用量一般相当于反应中单体摩尔数的约 1 - 20 %，较好的是约为 3 - 10 %。

在步骤 (i) 中还存在自由基引发剂。这些化合物是本领域技术人员所已知的，包括过硫酸盐、偶氮化合物（如偶氮二异丁腈和偶氮-2-氰基戊酸等）、氢过氧化物（如氢过氧化枯烯、叔丁基过氧化氢、叔戊基过氧化氢）、二烷基过氧化物（如二叔丁基过氧化物）、过氧酸酯（如过苯甲酸叔丁酯和过氧邻苯二甲酸二叔丁酯）、二酰基过氧化物（如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰）。

引发剂的合适量取决于所用的具体引发剂和其他反应物。可使用相当于反应中其他所有反应物总重量的约 0.1 - 5 %（较好的是约 0.1 - 1 %）的引发剂。

步骤 (i) 最好在惰性气氛（例如在干燥的氮气气氛）中进行。步骤 (i) 可在任何适合有机自由基反应的溶剂中进行。反应物可存在于溶剂中并可可是任何合适的浓度，例如占反应混合物总重量的约 5 - 90 %。合适的溶剂的例子包括脂族和脂环族烃，如己烷、庚烷和环己烷；芳族溶剂，如苯、甲苯和二甲苯；醚，如乙醚、乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚和二异丙基醚；酯，如乙酸乙酯和乙酸丁酯；酮，如丙酮、甲基·乙基酮（MEK，2-丁酮）和甲基·异丁基酮；亚砷，如二甲基亚砷；酰胺，如 N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺；卤化溶剂，如甲基氯仿、Freon 13（氟利昂 13）、三氯乙烯和 α, α, α -三氟甲苯等以及它们的混合物。

同样地，步骤 (i) 可在任何适合有机自由基反应的温度下进行。所用的具体温度和溶剂可容易地由本领域技术人员在考虑了有关因素（如试剂的溶解性、具体引发剂所需的使用温度等）的基础上进行选择。虽然列举适合所有引发剂和所有溶剂的具体温度无实际意义，但一般而言，合适温度在约 30 - 200 °C 之间。

应理解，制备本发明的含链接的增溶基团的氟化低聚物组合物（如交联的组合物）的另外的方法包括在步骤 (i) 中使用二官能的增溶单体（即，含将二个可聚合烯烃部分连接的增溶基团的单体）而不是上面列举说明的单官能的增溶单体。合适的二官能增溶单体的例子包括 Carbowax 1000、1450 和 3350 等聚烷二醇的二丙烯酸酯和二（甲基丙烯酸酯）。当使用这样的二官能增溶单体时，步骤 (i) 产生含链接的增溶基团的轻微交联的氟化低聚物。根据 R_s 基团的性质，可

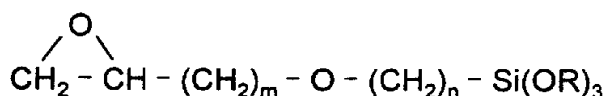
将该另外的步骤 (i) 的产物进行转化即如上所述结合步骤 (ii) 进行进一步的合成, 产生本发明的组合物。

环氧-硅烷

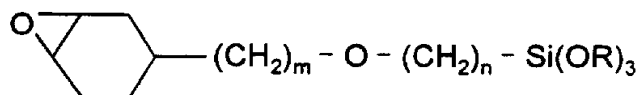
- 5 如上所述, 在步骤 (ii) 中, 将式 II 的氯化低聚物与环氧-硅烷进一步聚合, 形成本发明的耐久性低表面能 (DLSE) 涂层。

环氧-硅烷是具有可聚合 (较好的是端基) 环氧基和可聚合硅烷端基的化合物即物质, 这些基团通过不可水解的脂族、芳族连接基、或通过连接链上可含氮原子和/或氧原子的脂族和芳族二价连接基而连接。氧原子在链中例如仅作为醚键。

- 10 可在本发明的可辐射固化的组合物中使用的优选的环氧-硅烷是在两端分别具有可聚合环氧基 (环氧乙烷基) 和硅烷基的化合物, 可用下式表示:



和



15

式中, n 是 1 - 4 的整数; R 是碳原子在 10 个以下的脂族基团, 如甲基、乙基、异丙基、丁基、乙烯基、烯丙基; 或碳原子在 10 个以下的任何酰基, 如甲酰基、乙酰基或丙酰基; 或式 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_j\text{Z}$ 的任何基团, 其中 j 是至少为 1 的整数; Z 是碳原子在 10 个以下的任何脂族基团, 如甲基、乙基、异丙基、丁基、乙烯基和烯丙基。较好的是, R 是 1 - 3 个碳原子的烷基。代表性的优选环氧-硅烷的例子包括:

- γ - 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、
γ - 环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、
25 γ - 环氧丙氧乙基三甲氧基硅烷、
γ - (3,4 - 环氧环己基) 丙基三甲氧基硅烷、
γ - (3,4 - 环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷、

等等。最优选的环氧-硅烷化合物是 γ - 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷。

- 30 除上述环氧-硅烷之外, 本发明的组合物可以是上述硅烷的任何水解产物、预聚物或预缩合物。水解产物可通过将硅烷的 OR 基团部分或完全水解而形成。因而, “预缩合物”一词包括其中的一些硅原子通过氧原子而键合的硅氧烷。预聚物是通过美国专利 No. 4,100,134 所述的硅烷以外的基团的预聚合而形成的。

可聚合的环氧官能的硅烷占组合物总重量的 76 - 95 %, 较好的是占 80 - 90 %。

耐久性低表面能聚合物的形成

有许多催化剂体系可用于本发明涂层的制备。在具有环氧基和可聚合的硅烷端基两者的固化体系中，本领域的技术人员认识到许多不同类催化剂的效用，其中的一些催化剂既可使环氧基固化，也可使硅烷基固化。美国专利 No. 4,049,861 5 报道，可用高度氟化的脂族磺酰基和磺酸催化剂对环氧-硅烷进行固化。美国专利 No. 3,955,035 报道，可用路易斯酸和布朗斯台德酸催化剂对环氧-硅烷进行固化，而美国专利 No. 4,101,513 报道，可用“镨类”辐射敏感催化剂对环氧-硅烷进行固化。所有这三类催化剂可使环氧基和硅烷基两者固化到不同的程度且是环氧-硅烷组合物的优选的催化剂。可添加不同的催化剂（例如重氮镨盐是有用的）和 10 用于单独基团的另外的催化剂，与这些催化剂组合使用。

可用于制备本发明涂层的代表性的有用“镨类”催化剂的例子公开在美国专利 4,156,046 中。通常，它们是“芳基镨类”催化剂。

具有元素周期表 VIIA 族阳离子的这些催化剂的例子包括：

- 碘化二苯基镨、
- 15 氯化二苯基镨、
- 硫酸二苯基镨、
- 三氯乙酸二苯基镨、
- 氯化二苯基溴镨、
- 碘化（4-氯苯基）苯基镨、
- 20 氯化二（4-甲氧基苯基）镨、
- 四氟硼酸（4-甲基苯基）苯基镨、
- 四氟硼酸（4-三氟甲基苯基）苯基镨、
- 六氟磷酸 2,2-二苯基碘镨、
- 氯化 1-（2-乙氧羰基苯基）苯基镨。

25 具有元素周期表 VA 族阳离子的这些催化剂的例子包括：

- 氯化（4-乙酰苯基）三苯基铵、
- 六氟磷酸（4-溴苯基）三苯基镨、
- 四氟硼酸二（1-萘基）二甲基铵、
- 六氟磷酸二苯甲酰甲基二甲基铵、
- 30 四氟硼酸二苯基甲基铵、
- 碘化四（4-氯苯基）镨、
- 氯化四苯基铋镨、
- 碘化四苯基镨、
- 六氟磷酸四苯基镨、
- 35 四氟硼酸四苯基钾、和
- 四氟硼酸三（3-噻吩基）甲基铵。

一类优选的“镧类”催化剂是具有元素周期表 VIA 族阳离子的催化剂。这些催化剂的例子包括：

- 乙酸三苯基铈、
- 六氟锑酸三苯基铈、
- 5 碘化三苯基铈、
- 硫酸三苯基铈、
- 三氯乙酸三苯基铈、
- 四氟硼酸（4-氯苯基）二苯基铈、
- 碘化（4-氟基苯基）二苯基铈、
- 10 硫酸（2-硝基苯基）苯基甲基铈、
- 六氟锑酸三苯基铈、和
- 五氟砷酸三苯基铈。

使用本发明组合物的制品和装置的使用方法

- 15 图 1 和图 2 是涂布装置的一个实施例，在该实施例中，挤出模头 10 与垫辊 12 相对置。如图所示，挤出模头 10 包括模头顶部 14 和可用例如 15-5 不锈钢制成的模座 16。模头入口 18、模头集料管 20 和模口缝 22 形成于模头顶部 14 与模座 16 之间。

- 20 液体 24（如溶液、混合液、分散液或乳液）可用泵 26（或其他方式）供给到模头 10 供施用于基材（薄片）28 上。液体 24 可通过模头入口 18 流到模头集料管 20 供通过模口缝 22 进行匀料。如图 2 所示流过模口缝 22 后，液体 24 的液珠施涂在薄片 28 上，例如当薄片传输到垫辊 12 与模头 10 之间时。真空室 29 可将真空施加在液珠的液体 24 的上游以使液珠稳定化。

- 25 液体 24 可通过模口缝 22 并沿上游的模唇 30、下游的模唇 32 和薄片 28 形成连续的涂料液珠。液体 24 可以是许多液体（包括水基液体、有机溶剂基液体和固含量 100 % 的液体）中的一种。上游的模唇 30 是模座 16 的一部分，下游的模唇 32 是模头顶部 14 的一部分。

上游的模唇 30 和下游的模唇 32 可形成为锐利的边缘，或可更圆滑，例如进行抛光。上游的模唇 30 和下游的模唇 32 须是光洁的，基本上没有缺口和毛刺。

- 30 模头 10 的关键部分可用耐久性低表面能表面 50（以下称 DLSE 表面 50）加以增强。与模头 10 裸露的不锈钢部分相比，DLSE 表面 50 的表面能明显较低，使 DLSE 表面 50 被液体 24 弄湿的程度降低至最小，从而减少了涂布过程中条纹的形成。并且，在经受使用过程中可能发生的磨损和冲击的同时，DLSE 表面 50 可连续地提供这种能力。此外，提供具有 DLSE 表面 50 的模头 10 的方法是较简单的且费用低廉。
- 35

DLSE 表面 50 的一个实施方式可包括上述耐久性低表面能组合物和用于提高

对模头 10 的粘着性的底涂组合物。这些组合物的具体实施方式在本说明书的实施例部分中有描述。可使用除实施例部分中所述的那些之外的底涂组合物。

也可使用除实施例部分所述的之外的经过变化的耐久性低表面能组合物。例如，实施例中所说的氟化学物质可占耐久性低表面能组合物的 1 - 30 重量%，
5 较好的是占 5 - 20 重量%，更好的是占 7 - 13 重量%（实施例 1：10 重量%）。

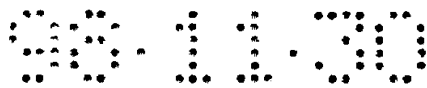
图 2 显示的是，DLSE 表面 50 可镶嵌在模头顶部 14 的与下游的模唇 32 相邻的部分和模座 16 的与上游的模唇 30 相邻的部分上。为能镶嵌 DLSE 表面 50，可在模头 10 上冲切出凹口，然后用底涂组合物和耐久性低表面能组合物填补。镶嵌深度可在例如 0.01 - 0.2500mm 之间，但也可深一些或浅一些。镶嵌宽度可例如在 1 - 250mm 之间，但也可窄一些或宽一些。镶嵌长度最好与模头宽度相同。

模座 16 和/或模头顶部 14 可冲切成使 DLSE 表面 50 镶嵌成如图所示，在模唇的稍后位置。该方法是在模唇上产生小的肩部。或者，模座 16 和/或模头顶部 14 可冲切成使 DLSE 表面 50 直接施加在模唇上。若使用该方法，则最好用软质磨料抛磨模唇使其表面光滑。另一种可选择的方法是在模唇外和模口缝 22 中施加 DLSE 表面 50。还有一种可选择的方法是仅在模座 16 和/或模头顶部 14 上施加 DLSE 表面 50 而不冲切出镶嵌 DLSE 表面 50 所需的深度。

在模头 10 上施加 DLSE 表面的方法的一个实施方式在本说明书的实施例部分中有描述。该方法一般可包括以下步骤：（a）制造用于镶嵌 DLSE 表面 50 的模头 10 的特定部分，（b）用底涂组合物对制成的部分进行底涂，（c）将底涂组合物固化，（d）将固化的底涂组合物弄糙，（e）往底涂过的部分施加耐久性低表面能组合物，（f）将耐久性低表面能组分固化。

制造步骤可达到一或二个目的：首先，使模头 10 与底涂组合物更好地粘附，其次，冲切出一个可施加底涂剂和耐久性低表面能组合物的凹口。为保护 DLSE 表面 50，可在模头的将施加 DLSE 表面 50 的部分切削出一个凹口（凹槽）。为了更好的粘附，可将模头的将施加 DLSE 表面 50 的部分弄糙。弄糙的方法有许多，包括喷砂处理、用细砂纸手工抛光和用强酸化学浸蚀。图 3 是用市售部件制成的喷砂处理装置 60。该喷砂处理装置 60 可将磨料粉喷射在模头 10 上，将模头 10 的所需部分表面弄糙。喷砂处理装置 60 可包括喷砂器外罩（图中未表示）、空气压缩机或压缩氮气源（未表示）、空气或氮气压力控制器（未表示）、磨粒料斗（未表示）、导管 62、喷嘴 64、转动喷嘴的装置（未表示）和移动工件的装置（未表示）。

外罩和料斗是宾夕法尼亚州 Langhorne 市 Empire Abrasive Equipment 公司生产的 PROFINISH PF-3696 型。控制器、导管 62、喷嘴 64 和磨粒粉是从加利福尼亚州 Burbank 市 COMCO 公司购得的。优选的喷嘴配置包括二个并排放置的喷嘴。优选的喷嘴是 COMCO MB 1500-23 型喷嘴（矩形孔口，3.8mm × 0.02mm）。



转动（摆动）喷嘴的装置包括加利福尼亚州 Rohnert Park 市 Parker Hannifin 公司 Compumotor 分公司生产的 S57-83-MO 型步进马达和 S6 型驱动器。

COMCO 生产各种 MicoBlaster Precision 磨料粉，如 Silicon Carbide（碳化硅）粉和 Aluminum Oxide（氧化铝）粉。为将用 15-5 不锈钢制成的模头 10 磨糙，优选使用粒径为 10 - 100 微米的 Silicon Carbide 粉，但也可使用其他粒径的和其他磨料粉。

压缩空气或氮气推动磨粒通过导管 62 并从喷嘴 64 喷出。喷嘴 64 可指向工件（如模座 16（或模头顶部的 14）），这样，磨粒撞击模座 16 的表面并将撞击部分 66 磨蚀。模座 16 可用胶带掩蔽，这样，仅模座 16 的所需部分被磨粒撞击。

10 为产生所需的磨蚀部分 66，空气压力最好设为 100 磅/英寸²；喷嘴 62 的孔口最好设在离模座 16 约 1.25cm 的位置；喷嘴以 2.5cm/min 的速率在模座 16 上直线运动并以 24 转/秒的速率转动即来回移动。喷嘴在 26 度的范围内转动或摆动（从与水平成 - 13 度到与水平成 + 13 度）。喷嘴以 2.5cm/min 的速率在模头部件上直线运动。但其他速率、距离和范围已表明同样可产生磨蚀部分 66。（也可使用其他磨蚀方法，包括使用砂纸或其他弄糙材料）。

15 底涂步骤（当在不锈钢部件上施加 DLSE 表面 50 时尤其有用）可包括将模头 10 放平和在模头 10 的磨蚀部分 66 施加底涂组合物。底涂组合物的配方在实施例部分中有描述，但也可使用经过变化的该配方或其他配方。虽然可将底涂组合物涂刷或喷射在模头 10 的一部分或几部分上，图 4 是一个优选的底涂方法的示意图。该方法包括以下步骤：（a）将模座 16（或模头顶部的 14）的磨蚀部分 66 放置在组合物施涂器 70 的对面并使磨蚀部分 66 处于水平，（b）将组合物施涂器以控制的速度相对于模座 16 平移，（c）控制从组合物施涂器 70 施加到模座 16 的底涂组合物的体积速率，（d）将底涂组合物展涂在模座 16 的磨蚀部分 66 上。

25 组合物施涂器 70 包括针 72、注射器 74 和以控制的速率推压注射器的传动装置（未表示）。传动装置是 74900 系列注射器泵，是伊利诺伊斯州 Niles 市 Cole-Parmer Instruments 公司产品。当将底涂组合物施加在约 12.5mm 宽、0.08mm 深的磨蚀部分 66 上时，底涂组合物最好以 7.0cm³/hr 的速率施涂且施涂器 70 最好以 15.2cm/min 的速率平移。将底涂组合物沿磨蚀部分 66 的长度施涂后，将模座 16 静置一定的时间，使底涂组合物向四周流动并覆盖磨蚀部分 66。可用只留有少许刷毛的小漆刷将底涂组合物展涂到未被底涂组合物覆盖的所有区域。

35 将底涂组合物施加在磨蚀部分 66 上后，用紫外光辐照底涂组合物使其固化。麻萨诸塞州 Woburn 市 XENON 公司生产的紫外光辐射源可使紫外光辐射管产生一定时间的一定的频率的脉冲。就实施例部分中所述的施加在宽 12.5mm 的磨蚀部分 66 的底涂组合物而言，紫外光辐射管最好置于底涂组合物上方 0.5 - 5cm 处，且产生的脉冲最好频率为 7 次/秒，时间为 5 - 60 秒种。优选的紫外光管是

890-1741 型，其能量输出约为 209 焦耳，为 XENON 公司产品。

将底涂组合物固化在模座 16 上后，最好对底涂过的表面进行喷砂处理以改善底涂过的表面与耐久性低表面能组合物（以下称 DLSE 组合物）之间的粘着性。可使用与前面所述的相同喷嘴 64，但磨料为 Silicon Carbide 粉（粒径：20 微米，COMCO 公司产品）。较好的是，空气压力为 70 磅/英寸²；喷嘴 64 的孔口与工件之间的距离为 25.4mm；喷嘴 64 的转动速率为 24 转/秒；喷嘴在模头部件前面平移的速率为 15.2cm/min。

接着，可用组合物施涂器 70 将 DLSE 组合物施加在磨蚀的已底涂过的表面上，后面的步骤与前面施加底涂组合物的步骤相同。（也可用其他方法施加底涂剂和 DLSE 组合物：使用静电喷涂机，只是使用点滴器，进行刷涂，甚至将部件浸渍在组合物中）。然后，可用前述固化设备对耐久性低表面能组合物进行固化。脉冲化的紫外光辐射的施加时间最好为 18 秒种。

将 DLSE 组合物固化在模头顶部的 14 上后，最后步骤可包括将下游的模唇 32 尖头上的 DLSE 表面 50 抛光，以消除或减少尖头的粗糙（尖头的粗糙可能是由喷砂处理步骤引起的）。但该步骤仅是建议性的，若恰好已在模唇 32 的尖头上施加了 DLSE 组合物的话。

可将前述的将 DLSE 表面 50 施加在模座 16 和/或模头顶部的 14 的一部分上的方法与将氟化聚乙烯涂层（例如聚四氟乙烯（PTFE））施加在模头零件上的方法进行比较。在本说明书的实施例部分中，比较例描述了这样的 PTFE 方法。PTFE 涂层和方法与 DLSE 涂层和方法在几个方面显著不同。首先，虽然可将 PTFE 涂层磨蚀至一定程度并仍能提供低表面能表面，但 PTFE 涂层较软且当薄片在加工过程中磨破并用足够的力撞击 PTFE 涂层时，PTFE 涂层会变得无用。DLSE 涂层则明显地不易受这种冲撞的影响。

其次，施加 PTFE 的方法远比 DLSE 方法费时。这很重要，因为制造商总是竭力缩短生产过程中的停工时间，例如，竭力缩短模头部件的涂布或重新涂布时间。一般估计，施加 PTFE 组合物所需时间是施加 DLSE 组合物所需时间的许多倍。这可能会对生产计划、生产效率和基建投资产生很严重的影响。

此外，在 PTFE 方法中，需将模头零件在比 DLSE 方法明显高的温度下进行处理。为焙烧模头零件上的 PTFE 涂层，将模头零件置于烘箱中并在约 575°F（302℃）加热。DLSE 方法可包括将模头零件在约 80 - 140°F（约 27 - 49℃），但更好的是在约 110°F（43℃）加热。当将用来制造这些模头零件的钢加热到 575°F 并重新冷却至室温时，必须特别小心以防止模头零件出现尺寸变化和变形。这可能是至关重要的，因为这些模头零件的表面一般是精磨过的以在模头使用时能精密涂布，且尺寸变化可使模头零件变得无用。

而且，制造 PTFE 涂层包括更多的步骤（例如，多层 PTFE 层、PTFE 涂层的最后抛光）并需要对加工的模头零件进行更多的处理。更多的处理会增加模头零

件的临界面无意中撞击另一物体并由此受到损伤的危险。对模头零件重要的表面的损伤可导致需要对表面重新研磨，或者更坏的是，需要将受损的模头零件全部调换。当然地，这些结果均可导致制造过程中停工时间的进一步延长和支出的显著增加。

5 图 5 是滑动涂布装置 80 的一个实施方式，它包括装置 80 与液体 24 接触的一部分上的 DLSE 表面 50。滑动涂布装置 80 包括滑动组件 82 和滑动垫辊 84。滑动组件 82 包括许多可同时将多层液体 24 输送到薄片 28 上的滑块 86、88、90、92、94。

10 图 6 - 8 更具体地显示了 DLSE 表面 50 在滑动涂布装置 80 上的位置。具体地说，图 6 - 7 显示的是，DLSE 表面 50 可施加在最后一块滑块 94 的顶面上以使顶面被流落在滑动涂布装置 80 上的液体 24 弄湿的程度降低至最小。

图 6 是设置来将液体 24 导向垫辊 84 和薄片 28 的导布器 96。DLSE 表面 50 可施加在导布器 96 的部分上，从而可将液体 24 弄湿导布器 96 的程度降低至最小。若导布器是用不锈钢制成的，则应如前面所述的，将导布器弄糙并进行底涂。
15 但若是用塑料（例如 Ceiba-Geigy 公司的 SL5170 环氧树脂）制成的，则可施加 DLSE 组合物而无需弄糙和底涂步骤。DLSE 表面 50 在导布器与涂布流体接触的部分上的存在使导布器或其部分被弄湿的程度降低至最小。这种存在可将会对涂层质量产生不良影响的涂料固体在导布器上的集聚/干固减少到最小程度。

20 图 8 是与垫辊 84 相邻的第一滑块 86 的表面。该表面可包括 DLSE 表面 50 以使该第一滑块 86 表面被落在其上面的液体 24 弄湿的程度降低到最小。而这又将涂料固体的集聚及相关的不良结果减小到最低程度。

DLSE 表面 50 可施加到挤出模头 10 和滑动组件 82 中除上述部分之外的其他部分上，并可施加到其他涂布装置和与流体接触的表面。此外，DLSE 表面 50 可为将液体施加到基材上的方法中所涉及的以外的装置或部件提供耐久性低表面能表面。而且，本申请人也构思过前面已叙述的那些之外的、经过变化的 DLSE
25 表面 50，它们也应被认为是已公开的本发明的一部分。

下面结合实施例对本发明的目的和优点进行举例说明，但这些实施例中采用的具体材料及其用量以及其他条件和细节不应不适当地被认为是对本发明的限定。

30

实施例

在下面的实施例中使用的所有材料均可方便地从随时可提供货源的商业渠道（如威斯康星州 Milwaukee 市 Aldrich Chemical 公司）获得。所有百分比均以重量计，除非另有说明。另外，使用了下面一些术语和材料。

35 EtFOSEMA 是指甲基丙烯酸 N - 乙基 - 全氟（辛烷）磺酰氨基乙酯，从明尼苏达州 St. Paul 市 3M 公司购得。

γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷是从密执安州 Midland 市 Dow Chemical 公司购得的，其产品名是 Z-6040。它也可从康涅狄格州 Danbury 市 OSi Specialties 公司购得，其产品名是 A-187。

5 六氟锑酸三苯基铈是从明尼苏达州 St.Paul 市 3M 公司得到的。它也可从康涅狄格州 Danbury 市 Union Carbide 公司购得。

实施例 1

Carbowax 750 丙烯酸酯的制备:

10 Carbowax 750 是康涅狄格州 Danbury 市 Union Carbide 公司生产的聚乙二醇单甲醚。据认为，其分子式约为 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{-OH}$ 。

Carbowax 750 丙烯酸酯是 Carbowax 750 与丙烯酸的反应产物。Carbowax 750 丙烯酸酯的制备在美国专利 No. 3,787,351 (Olson) 的实施例 2 中有叙述。

氟化学低聚物的制备: 氟化学低聚物的制备按美国专利 No. 5,468,812 的 A 部分中实施例 1 所述的方法进行。

15 往约 950ml 的瓶中放入 75.0g (0.120 摩尔) 甲基丙烯酸 N-乙基-全氟(辛烷)磺酰氨基乙酯、117.5g (0.146 摩尔) Carbowax 750 丙烯酸酯、25.0g (0.216 摩尔) 丙烯酸羟乙酯、250g 乙酸乙酯溶剂、5.0g (0.034 摩尔) 正辛硫醇和 0.625g 偶氮二异丁腈。减压下将瓶和瓶内物质脱气，用氮气吹扫、盖紧，然后在 Launder-O-meter (耐洗试验器) 中于 65 °C 加热搅拌 16 小时，得到氟化学
20 低聚物。将瓶冷却并在减压下脱气、用空气吹扫，然后用于下一步骤。所得乙酸乙酯溶液含 48 重量%的低聚物。该低聚物含 34.5 % 氟代脂族单体、54.0 % 有机增溶单体和 11.5 % 二官能单体。

耐久性低表面能聚合物的制备: 耐久性低表面能聚合物的制备方法是，将下列成分混合:

25 20.8g 的上述氟化学低聚物在乙酸乙酯中的 48 重量%溶液、
76.67g 的 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、
13.33g 的在 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷中的 30 % 六氟锑酸三苯基铈。
在该配方中，氟化学低聚物占 10 重量%，六氟锑酸三苯基铈占 4 重量%， γ -
30 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷 (Z-6040) 占 86 重量%。

底涂组合物的制备: 底涂组合物的制备方法是，将下列成分混合:

丙三醇丙氧基三丙烯酸酯 (Ebecryl 53, Radcure 公司产品) = 53.8 重量%、
1,6-己二醇二丙烯酸酯 (SR 238, Sartomer Resins 公司产品) = 33.1 重量%、

35 二季戊四醇羟基五丙烯酸酯 (SR 399, Sartomer Resins 公司产品) = 5.5 重量%、

Irgacure 184 (1-羟基环己基苯基酮, Ciba-Geigy 公司产品) = 7.6 重量%。

底涂剂和 DLSE 聚合物在涂布模头上的施涂: 将与图 1 - 3 所示的类似的挤出模头顶部 12 和模座 16 分别掩蔽, 仅使那些需磨蚀的模头部件部分(图中用 DLSE 表面 50 表示)露出。在该步骤之前, 在模座 16 上切削出凹口以便 DLSE 表面 50 镶嵌; 对模头顶部 14 则不切削凹口。掩蔽完毕后, 即将模头部件分别置入前述
5 喷砂处理装置 60 中, 用粒径 50 微米的 Silicon Carbide 粉进行磨蚀, 气体(氮气)压力设为 100 磅/英寸² ($6.89 \times 10^2 \text{kPa}$); 喷嘴 62 的孔口设在离模座 16 约 1.25cm 处; 喷嘴在模头部件上以 2.5cm/min 的速率作直线运动且以 24 转/分钟的速率转动即来回移动。

然后用前述底涂组合物对磨蚀的模头部件进行底涂。图 4 是优选的底涂方法的示意图。该方法包括以下步骤: (a) 将模座 16 (或模头顶部 14) 的磨蚀部分 66 放置在组合物施涂器 70 的对面并使磨蚀部分 66 处于水平, (b) 将组合物施涂器以控制的速率相对于模座 16 平移, (c) 控制从组合物施涂器 70 施加到模座 16 的底涂组合物的体积速率, (d) 将底涂组合物展涂在模座 16 的磨蚀部分 66 上。组合物施涂器 70 包括针 72、注射器 74 和以控制的速率推压注射器的
10 传动装置 76。当将底涂组合物施加在约 12.5mm 宽、0.08mm 深的磨蚀部分 66 上时, 底涂组合物以 $7.0 \text{cm}^3/\text{hr}$ 的速率施涂且施涂器 70 最好以 15.2cm/min 的速率平移。将底涂组合物沿磨蚀部分 66 的长度施涂完毕后, 将模座 16 静置一定的时间, 使底涂组合物向四周流动并覆盖磨蚀部分 66。可用只留有少许刷毛的小漆刷将底涂组合物展涂到未被底涂组合物覆盖的所有区域。

20 将底涂组合物施加在磨蚀部分 66 上后, 用前述 XENON (紫外光辐射源) 对底涂组合物进行紫外光辐射, 使其固化。紫外光辐射管置于底涂组合物上方 1.6cm 处, 且产生的脉冲最好频率为 10 次/秒, 时间为 60 秒种。

将底涂组合物固化在模座 16 上后, 用与前面所述的相同喷嘴 64 对底涂过的表面进行喷砂处理, 但使用的是 Silicon Carbide 粉(粒径: 20 微米)。气体(氮气)
25 压力为 70 磅/英寸² ($4.83 \times 10^2 \text{kPa}$); 喷嘴 64 的孔口与工件之间的距离为 25.4mm; 喷嘴 64 的转动速率为 24 转/秒; 喷嘴作直线运动, 并使喷嘴料流以 15.2cm/min 的速率在模座 16 上平移。

接着, 可用组合物施涂器 70 将前述 DLSE 组合物施加在磨蚀的已底涂过的表面上, 后面的步骤与前面施加底涂组合物的步骤相同, 但施涂速率最好为
30 $5 \text{cm}^3/\text{hr}$ 。

可用前述固化设备将 DLSE 组合物进行固化。脉冲化的紫外光辐射的施加时间为 18 秒种。将 DLSE 组合物固化在模头顶部 14 上后, 将下游的模唇 32 尖头抛光, 以消除或减少尖头的粗糙(尖头的粗糙可能是由喷砂处理步骤引起的)。在该步骤中需要注意以将 DLSE 表面 50 磨蚀减少到最低程度。

35 这些组合物和该制造挤出模头的方法为被处理的表面提供了低表面能。对 DLSE 表面 50 与水、6.4 % MEK 的水溶液和 100 % MEK 的接触角进行了测定,

米)的最终表面涂层干厚度(即,至少重复3-5次)。

对该涂层未进行接触角测定。但预期其测定结果与纯聚四氟乙烯的接触角相似。当使用水时,纯聚四氟乙烯的接触角为84.0度;当使用6.4% MEK的水溶液时,纯聚四氟乙烯的接触角为36.9度;当使用100% MEK时,纯聚四氟乙烯的接触角为23.2度。

根据前面公开的内容,在不偏离权利要求书所确定的本发明的实质和范围的情况下对本发明作合理的修改和变化是可能的。

说明书附图

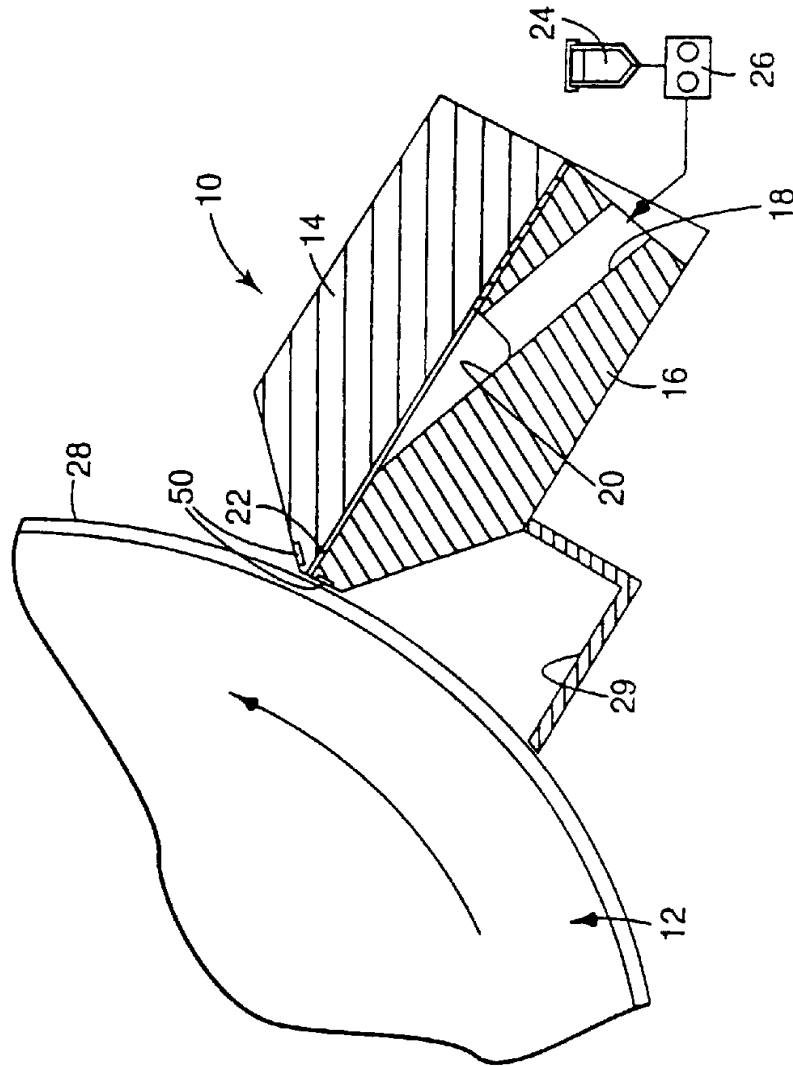


图 1

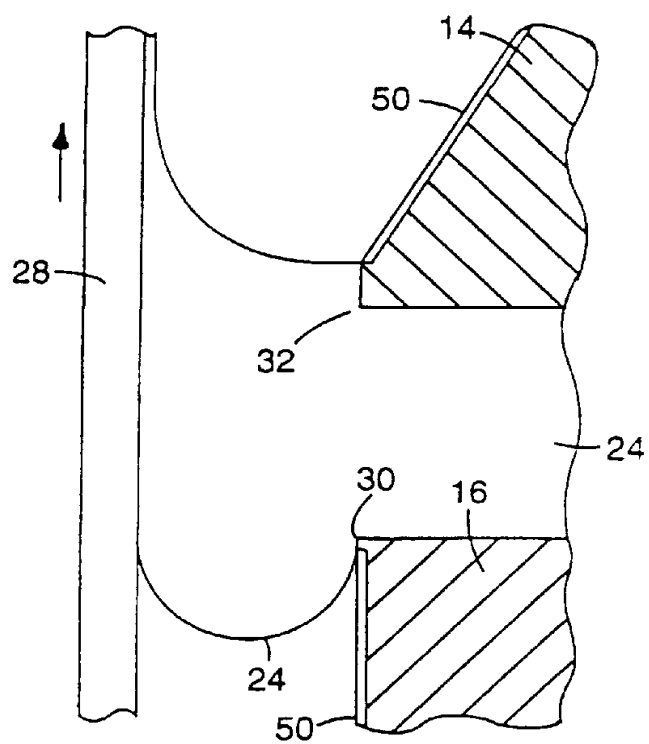


图 2

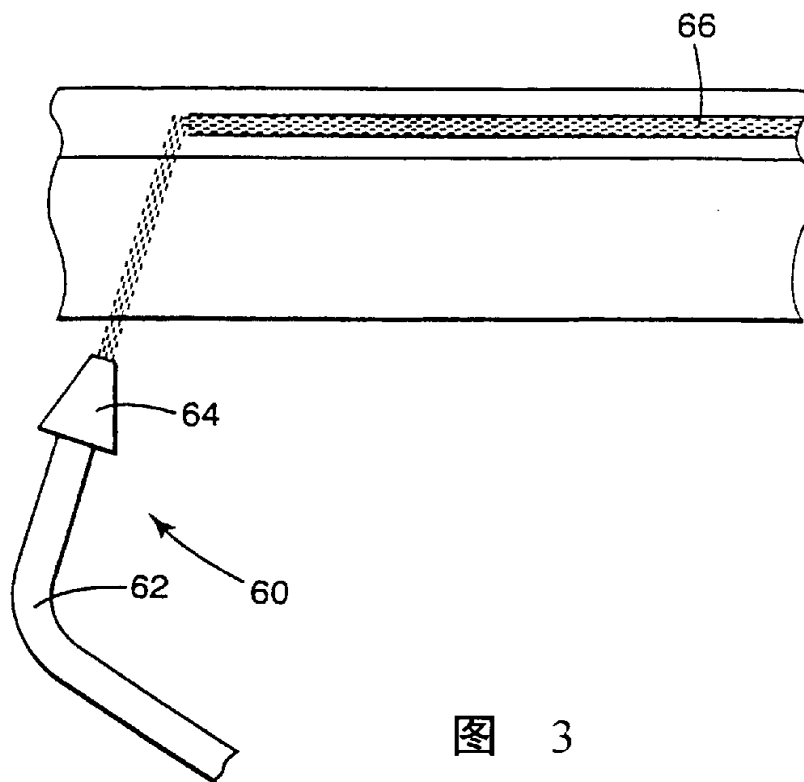


图 3

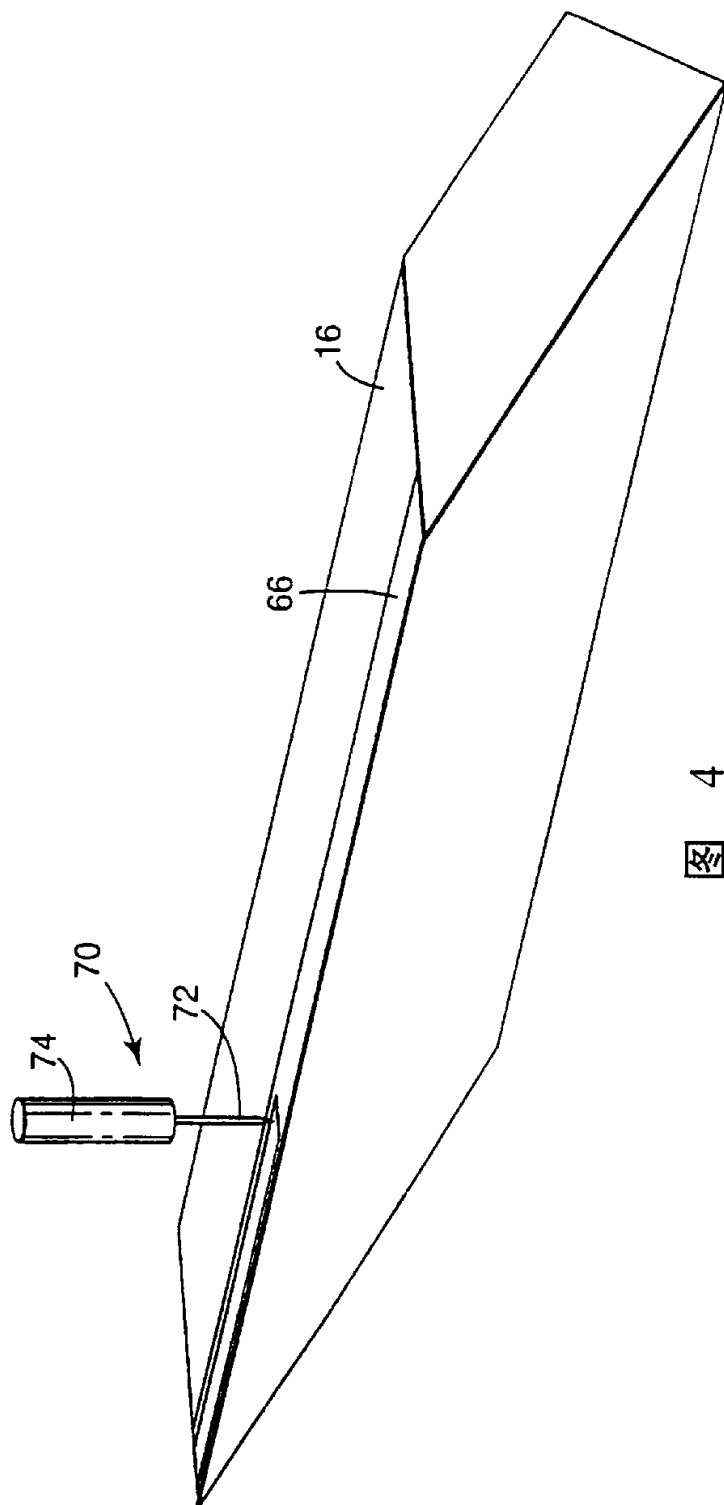


图 4

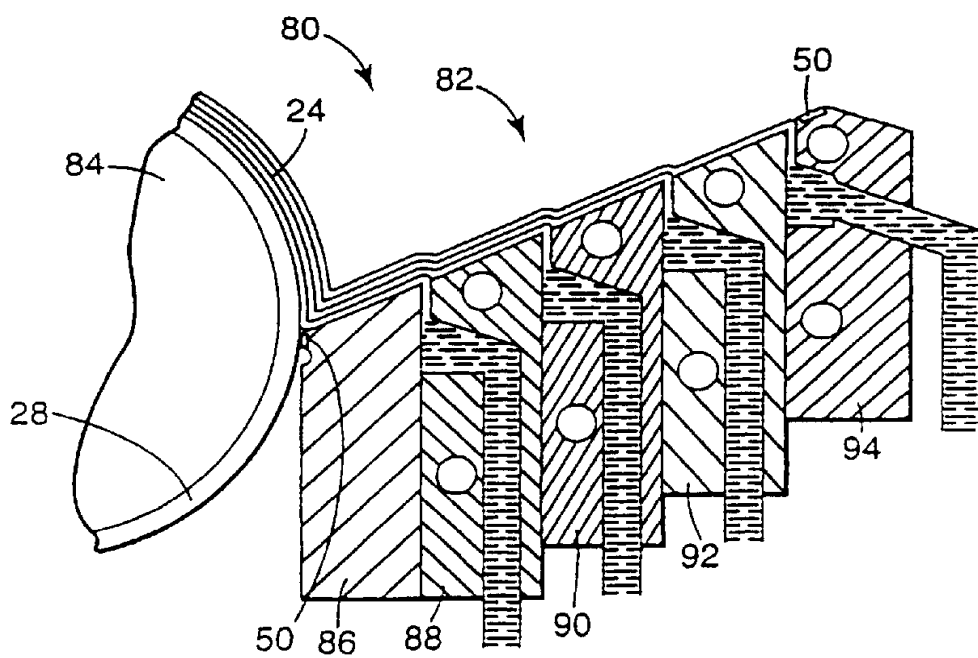


图 5

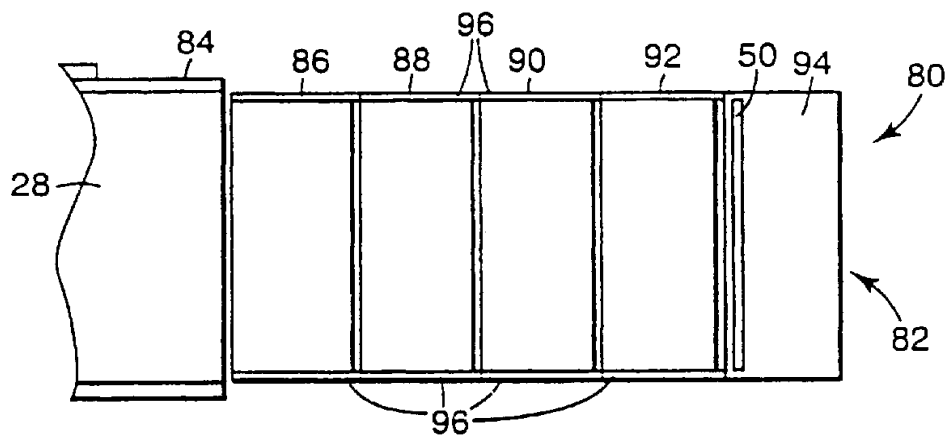


图 6

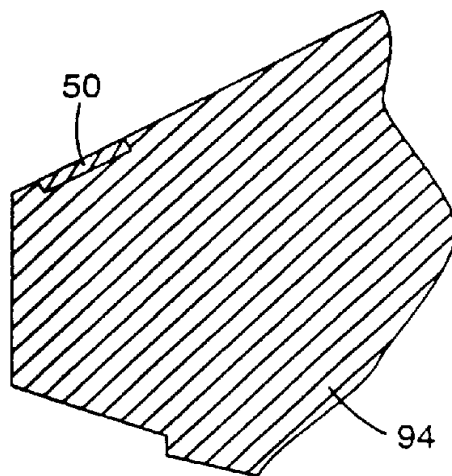


图 7

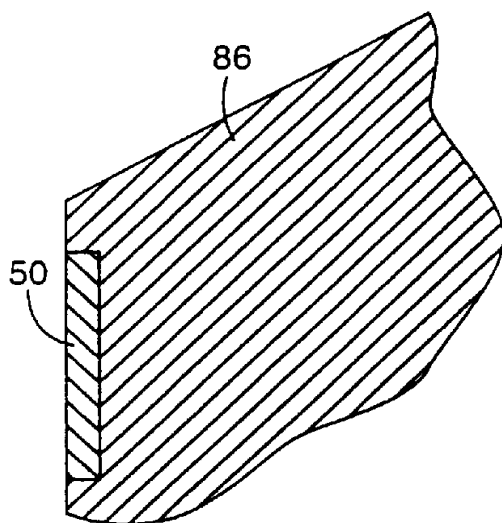


图 8