(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113145341 A
(43)申请公布日 2021.07.23

(21)申请号 202110252635.0

(22)申请日 2016.10.21

(30)优先权数据
PCT/US2015/057686 2015.10.28 US
62/327,783 2016.04.26 US

(62)分案原申请数据
201680062591.2 2016.10.21

(71)申请人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州圣保罗市邮政信箱33427,3M中心55133-3427

(72)发明人 亚当·J·穆勒
谢丽尔·L·S·埃尔思博劳德
尼古拉斯·L·翁蒂特
史蒂芬·C·P·约瑟夫
托马斯·P·克伦 景乃勇
保罗·B·阿姆斯特朗
戴维·A·格日克
伊莱恩·M·约克吉提斯
大卫·J·肯宁 大卫·S·海斯
肯特·C·哈克巴特
杰弗里·O·埃姆斯兰德

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 牛海军

(51)Int.Cl.
B05B 11/00(2006.01)

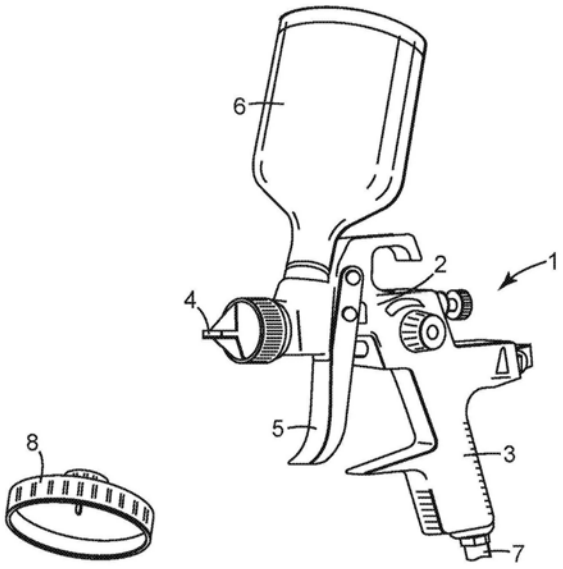
权利要求书2页 说明书65页 附图6页

(54)发明名称

包括拒液表面的喷雾施用系统部件和方法

(57)摘要

本发明提供包括拒液表面的喷雾施用系统部件和方法,其中至少一个部件包括拒液表面层,使得与水的后退接触角在90度至135度的范围内。拒液表面(例如,层)可包括多孔层和浸渍到多孔层的孔中的润滑剂;含氟聚合物;含氟化合物材料以及有机聚合物粘结剂;或含氟化合物材料熔体添加剂或有机硅/硅烷/硅氧烷材料熔体添加剂和热塑性聚合物材料组分。部件通常是液体贮存器、液体贮存器衬件、用于液体贮存器或衬件的封盖、或它们的组合。在一些实施方案中,部件包含热塑性聚合物材料。在一些有利的实施方案中,部件是可移除的液体贮存器或衬件。在一些有利的实施方案中,部件是可塌缩的液体贮存器或衬件。喷雾施用系统通常还包括重力供料喷枪。



CN 113145341 A

1.一种喷雾施用系统的部件,所述部件包括拒液表面,使得与水的后退接触角在90度至135度的范围内,其中所述拒液表面包括包含硅烷或硅氧烷材料的表面层。

2.根据权利要求1所述的部件,其中所述拒液表面不是润滑剂浸渍的表面。

3.根据权利要求1所述的部件,其中所述拒液表面包含固体拒液材料。

4.根据权利要求1所述的部件,其中所述硅氧烷材料包含硅氧烷主链和平均至少8个碳原子的烃侧链。

5.根据权利要求1所述的部件,其中所述部件的至少所述拒液表面包含硅氧烷材料熔体添加剂和可热加工的聚合物。

6.根据权利要求1所述的部件,其中所述拒液表面在用Taber线性磨损仪以15次循环/分钟2次磨耗循环后是拒液的。

7.一种喷雾施用系统的部件,其中所述部件包括拒液表面,使得与水的后退接触角在90度至135度的范围内,其中所述拒液表面包含具有至少1500克/摩尔的Mn的含氟化合物材料。

8.根据权利要求7所述的部件,其中所述含氟化合物材料具有不大于50,000克/摩尔的Mn。

9.根据权利要求7所述的部件,其中所述含氟化合物材料具有不高于200℃的熔融温度。

10.根据权利要求7所述的部件,其中所述拒液表面包括含氟化合物材料,所述含氟化合物材料包含末端全氟烷基基团、侧链全氟烷基基团以及平均具有至少8个碳原子的连续亚烷基基团。

11.一种喷雾施用系统的部件,所述部件包括拒液表面,所述拒液表面包含固体拒液材料和非氟化有机聚合物粘结剂,使得与水的后退接触角在90度至135度的范围内,并且所述拒液表面在用Taber线性磨损仪以15次循环/分钟2次磨耗循环后是拒液的。

12.根据权利要求11所述的部件,其中所述固体拒液材料包括硅氧烷材料。

13.根据权利要求11所述的部件,其中所述拒液表面包含具有至少1500克/摩尔的Mn的含氟化合物材料。

14.根据权利要求13所述的部件,其中所述含氟化合物材料具有不大于50,000克/摩尔的Mn。

15.根据权利要求13所述的部件,其中所述含氟化合物材料具有不高于200℃的熔融温度。

16.根据权利要求11所述的部件,其中所述拒液表面包含含氟化合物材料,所述含氟化合物材料包含末端全氟烷基基团、侧链全氟烷基基团以及平均具有至少8个碳原子的连续亚烷基基团。

17.根据权利要求11所述的部件,其中所述非氟化有机聚合物粘结剂选自聚苯乙烯、丙烯酸、聚酯、聚氨酯、聚烯烃和聚氯乙烯。

18.根据权利要求11所述的部件,其中所述部件的至少所述拒液表面包含硅氧烷材料熔体添加剂和可热加工的聚合物。

19.根据权利要求11所述的部件,其中所述部件的至少所述拒液表面包含含氟化合物材料熔体添加剂和可热加工的聚合物。

20.根据权利要求1至19所述的部件，其中所述部件是液体贮存器、液体贮存器衬件、用于液体贮存器或衬件的封盖，或它们的组合。

21.根据权利要求1至19所述的部件，其中所述部件包含热塑性聚合物材料。

22.根据权利要求20所述的部件，其中所述部件是可移除的液体贮存器衬件。

23.根据权利要求20所述的部件，其中所述部件是可塌缩的液体贮存器或衬件。

24.根据权利要求1至19所述的部件，其中所述拒液表面层排斥水基油漆，所述水基油漆具有至少10克/升的挥发性有机溶剂。

25.根据权利要求24所述的部件，其中所述挥发性有机溶剂是水溶性的。

26.根据权利要求25所述的部件，其中所述挥发性有机溶剂包含一种或多种醇。

27.根据权利要求26所述的部件，其中所述挥发性有机溶剂包含亚烷基二醇烷基醚。

28.根据权利要求27所述的部件，其中所述挥发性有机溶剂包含2-丁氧基乙醇、丁氧基丙-2-醇、2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇，以及它们的混合物。

29.根据权利要求1至19所述的部件，其中所述部件包括拒液表面，使得保留的油漆的质量不大于0.01g/cm^2。

30.根据权利要求1至19所述的部件，其中所述部件包括拒液表面，使得所述拒液表面与水的前进接触角和后退接触角之间的差值小于15或10。

31.根据权利要求1至19所述的部件，其中所述部件包括拒液表面，使得与含有10重量%的2-正丁氧基乙醇和90重量%的去离子水的溶液的后退接触角为至少40度。

32.根据权利要求1至19所述的部件，其中所述部件包括拒液表面，使得当垂直取向时，油漆滴从所述表面滑落。

33.一种喷雾施用系统，包括：

喷枪，

液体贮存器，所述液体贮存器附接到所述喷枪，

可选的衬件，所述可选的衬件用于所述液体贮存器，和

封盖，所述封盖用于所述液体贮存器和/或衬件；

其中至少所述液体贮存器和/或衬件包括根据权利要求1至19所述的拒液表面。

34.根据权利要求33所述的喷雾施用系统，其中所述喷枪为重力供料喷枪。

包括拒液表面的喷雾施用系统部件和方法

[0001] 本申请是PCT国际申请日为2016年10月21日,PCT国际申请号为 PCT/US2016/058166、国家申请号为201680062591.2并且发明名称为“包 括拒液表面的喷雾施用系统部件和方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及包括拒液表面的喷雾施用系统部件和方法。

背景技术

[0003] 如在例如WO98/32539中所述,用于喷洒液体(例如,油漆、花园用 化学品等)的喷雾施用系统是众所周知的。此类系统通常包括容纳液体的 贮存器和分配液体的喷枪。液体可以在重力下从贮存器供给并且/或者其可 以夹带在加压液体流(例如,空气或水)中,该加压液体流从外部源供给 到该枪。

[0004] 同样如在WO98/32539中所述,一次性衬件已与(例如,可重复使用 的)液体贮存器一起使用。衬件可帮助处置内容物;保护贮存器或其内容 物;以及促进或甚至消除贮存器的清洁物。

发明内容

[0005] 对于当前的喷雾(例如,油漆)施用系统,在分配液体之后,液体 (例如,油漆)的一部分保留在液体贮存器或衬件内。根据液体贮存器或 衬件的尺寸,保留的油漆的量可以在约1/2至1盎司的范围内。就相对昂贵 的液体而言,诸如每一可喷洒盎司可花费3至6美元的彩色汽车底色漆, 此类浪费的保留(例如,油漆)液体的成本可能相当大。因此,本行业将寻求在使喷雾施用系统的部件上保留的油漆或其他液体的量最小化方面的 优势。

[0006] 本发明描述了喷雾施用系统的部件。至少一种部件包括拒液表面(例 如,层)。在一些实施方案中,拒液表面包括含氟聚合物或(例如,非氟 化)粘结剂和含氟化合物材料和/或硅氧烷(例如,聚二甲基硅氧烷)材 料。在一些实施方案中,拒液表面包括可热处理的聚合物和含氟化合物和/ 或硅氧烷熔体添加剂。在另一个实施方案中,拒液表面(例如,层)包括 多孔层和浸渍到多孔层的孔中的润滑剂。部件通常是液体贮存器、液体贮 存器衬件、用于液体贮存器或衬件的封盖或它们的组合。在一些实施方案 中,部件包括热塑性聚合物材料。在一些有利的实施方案中,部件是可移 除液体贮存器或衬件。在一些有利的实施方案中,部件是可塌缩液体贮存 器或衬件。喷雾施用系统通常还包括重力供料喷枪。

[0007] 本发明还描述了喷雾施用系统、使用喷雾施用系统的方法以及制作喷 雾施用系统的部件的方法,其中所述部件具有拒液表面。

附图说明

[0008] 图1是喷雾施用系统的透视图;

[0009] 图2示出了液体(例如,油漆)贮存器的部件的分解图,其还包括用 于图1喷枪的衬

件；

[0010] 图3示出了处于组装状态的图2的液体贮存器，其中适配器21用于将 液体贮存器连接至喷枪；

[0011] 图4示出了穿过图3的液体贮存器和适配器的纵截面；

[0012] 图5示出了在从贮存器或衬件分配了液体(例如，油漆)之后的塌缩 衬件；

[0013] 图6A是未烧结二氧化硅纳米粒子而形成的比较例多孔层的表面的透 射电子显微图；

[0014] 图6B是包括烧结二氧化硅纳米粒子的多孔层的示例性表面的透射电子 显微图；

[0015] 图7是包括拒液涂层的制品的横剖视图；

[0016] 图8是包括拒液表面的制品的另一个实施方案的横剖视图；

[0017] 图9是包括拒液表面的制品的另一个实施方案的横剖视图；

[0018] 图10是包括拒液表面的制品的另一个实施方案的横剖视图；并且

[0019] 图11是包括拒液表面的制品的另一个实施方案的横剖视图。

[0020] 横剖视图未按比例绘制。

具体实施方式

[0021] 图1示出了具体的喷雾施用系统。喷枪1包括主体2、从主体的后端向 下延伸的柄部3和位于主体的前端处的喷嘴4。喷枪通过触发器5手动操 作，该触发器枢转地安装在喷枪的侧面上。液体(例如，油漆)贮存器6 位于主体2的顶部上，并且与从柄部3的下端处的连接器7穿过喷枪延伸 到喷嘴4的内部通道(不可见)连通。在使用期间，在贮存器6中提供液体(例如，油漆)。可移除封盖8与(例如，油漆)液体贮存器6的开口 端接合。此外，连接器7连接至压缩空气源(未示出)，使得当使用者拉 动触发器5时，压缩空气通过喷枪输送至喷嘴4，并且夹带在重力作用下从 液体贮存器6输送的油漆并使其雾化。然后，液体(例如，油漆)以喷雾 形式通过喷嘴4与压缩空气一起排出。

[0022] 在具体的喷雾施用系统中可以使用各种喷枪设计，诸如在US 5582350、US 5267693和EP 0768921中所述。

[0023] 图2示出了可以与图1的喷枪1(或任何类似的喷枪)一起使用的另一 个具体液体(例如，油漆)贮存器11(而非液体(例如，油漆)贮存器 6)的部件。液体(例如，油漆)贮存器11包括用于附接至(例如，手持 式)喷枪的合适尺寸的开口容器12，在其基部具有气孔12A并设置有衬件 13。衬件13的形状与容器12的内部对应并且贴合在该容器的内部内。该 (例如，可移除的)衬件可在开口端处具有与容器12的顶部边缘接触的窄 边缘14。容器12还具有(例如，一次性)封盖15。封盖15通常接合衬件 13的开口端的边缘14，并且当封盖15附接至容器12时，该封盖将牢固地 保持就位。封盖可以通过拧到容器上的环形卡圈20进行附接，诸如图3所 描绘的那样。

[0024] 液体贮存器6或液体(例如，油漆)贮存器11的容器12通常由具有 任何合适尺寸的自支承(例如，刚性)热塑性聚合物材料(例如，聚乙烯 或聚丙烯)形成。为了与油漆喷枪一起使用，容量在100mL至1升的范围 内，诸如250mL、500mL或800mL容量的容器是常见的。封盖15通常也 由热塑性聚合物材料(例如，聚乙烯或聚丙烯)形成。封盖可以是透明 的、半透明的或不透明的，并且可任选地着色。卡圈20可以是模制热塑性 塑料，也可以是经加工的

金属(例如,铝)。在一些实施方案中,流体贮 存器6和容器12通过热塑性聚合物的注塑成型而形成。

[0025] 液体贮存器6以及衬件13通常也是自支承的,但也可以是可塌缩的, 即在喷枪的操作期间当(例如,油漆)液体从衬件或液体(例如,油漆) 贮存器中抽离时塌缩。在一个实施方案中,衬件13或液体(例如,油漆) 贮存器6具有(例如,更厚的)刚性基部13A和(例如,更薄的)柔性侧 壁13B。在该实施方案中,基部可具有约250微米至400微米的厚度。相 比之下,侧壁可以在约100微米至250微米的范围内,并且在一些实施方 案中不大于225微米、200微米或175微米。当衬件塌缩时,由于是侧壁而 非基部塌缩,因此其通常在纵向上塌缩。衬件13和液体(例如,油漆)贮 存器6的一些实施方案优选地通过热/真空形成,从而形成热塑性材料(诸 如,低密度聚乙烯(LDPE))片材。当衬件13或液体(例如,油漆)贮存器 6为可塌缩的时,其可被表征为单次使用或换句话讲“一次性”部件。

[0026] 封盖15通常包括(例如,中心)孔16,连接管17从该孔延伸,该连 接管在其端部处设置有形成连接(诸如,卡口连接)的一部分的向外延伸 部18;即,通过推入承窝,然后扭转以锁定就位而接合的配件。液体(例 如,油漆)贮存器11可以通过使用如图3和图4所描绘的适配器21附接至 喷枪1。适配器21是管状部件,其在一端22处与用于附接至连接管17的(例如,卡口)连接的另一部分在内部一起形成。适配器的另一端23可以 被成形用于与喷枪的标准附接件(通常为螺纹)匹配。适配器21可以是经 加工的金属部件,并且可例如由阳极化铝形成。

[0027] 在喷雾施用系统的使用期间,将适配器21牢固地附接(在端部23 处)至喷枪。衬件13被插入容器12中。然后将液体(例如,油漆)置于 衬件13中,将封盖15推入就位,并且卡图20与容器12紧密接合(例如, 拧紧)以将封盖保持就位。衬件13的边缘14通常在封盖15与容器12之间 保持就位,如图4所示。当油漆从衬件13中移除时,衬件的侧面如图5所 描绘的那样塌缩,这是衬件内的压力减小的结果。衬件的更加刚性的基部 保持其形状,使得衬件倾向于在纵向上而不是在横向上塌缩,从而减少油 漆陷入衬件中的可能性。

[0028] 衬件13通常具有平滑(例如,连续)的内表面,缺乏能够增加液体 (例如,油漆)的保持力的结构。因此,衬件通常在侧壁13B与基部13A 的内部接合处不具有来自平坦表面(诸如褶绉、波纹、接缝、接头、角撑 板或凹槽)的不连续性(突出或凹陷)。此外,衬件与容器12的内部在体 积上重合。

[0029] 液体(例如,油漆)可以在衬件13内或在液体(例如,油漆)贮存器 6内混合。为了有利于用作混合接收器,容器12或液体(例如,油漆)贮 存器6的侧壁可设置有标记25(图2和图3),使得能够确定容器内的内 容物的体积。

[0030] 虽然流体贮存器6、容器12和衬件13可以是不透明的,但是此类部件 优选地是透明的或半透明的,使得可以通过壁来目视观察液体。这还可以 有利于将流体贮存器6或容器12和衬件13用作混合接收器。

[0031] 容纳在液体贮存器6或衬件13中的液体(例如,油漆)通常通过手动 混合。手动混合可有利于避免空气滞留。当手动混合时,液体贮存器6或 衬件13的内表面通常也不会暴露于大量混合力。然而,可“刮擦”混合容 器的侧壁,以确保所有调色剂被充分混合。

[0032] 在一些实施方案中,衬件由诸如但不一定限于低密度聚乙烯、聚丙 烯、聚乙烯和/或它们的共混物的材料热成型、注塑成型、吹塑成型(或使 用一些其他塑料加工技术形

成)。合适的衬件部件可以商品名“3M PPS油 漆制备系统”(3M PPS PAINT PREPARATION SYSTEM)从美国明尼苏达州 圣保罗的3M公司(3M Company,St.Paul,MN)商购获得。

[0033] 为了确保不存在不需要的粒子,在使用喷雾施用系统期间,当(例 如,油漆)液体从液体贮存器6或衬件13传递至喷嘴时,液体(例如,油 漆)通常通过(例如,可移除的)过滤器。此类过滤器可以定位在各种位 置处。在一个实施方案中,孔16由过滤网19覆盖,该过滤网可被推入贴 合到孔中,或者也可以是封盖15的一体部分,如图4所描绘的那样。在另 一个实施方案中,过滤器可设置在液体贮存器6内,如WO 98/32539的图 12所描述和示出的那样。

[0034] 图1至图7、图8和图11描绘了示例性液体(例如,油漆)贮存器、液体贮存器衬件、液体(例如,油漆)贮存器和衬件的封盖的示例。此类 部件任选地包括本领域已知的用于喷雾施用系统的各种其他修改形式,如 WO 98/32539中的示例所述。

[0035] 在本发明中,喷雾施用系统的部件(例如,液体贮存器、液体贮存器 衬件、液体贮存器或衬件的封盖或它们的组合)包括拒液表面(例如, 层)。拒液表面层可存在于此类部件中的至少一个部件的表面的一部分 上,或者拒液表面层可存在于在使用期间与液体(例如,油漆)接触的整 个表面上。尽管液体贮存器、衬件、封盖等的外表面可包括本文所述的拒 液表面层,但是在典型的实施方案中,此类部件中的至少一个部件的一个 或多个内表面包括拒液表面层。

[0036] 参考图7,制品100是喷雾施用系统的部件,其包括基底110(例如, 衬件、液体贮存器或封盖)、包括设置在基底的(例如,油漆或其他液体 接触)表面上的多孔层128的拒液(例如,油漆)表面以及设置在经表面 处理的多孔层的孔125中的润滑剂150。经表面处理的多孔层(具有128的 120)定位在基底110与浸渍的润滑剂150之间。然而,在一些实施方案中,多孔层的部分在由润滑剂的凹谷围绕的最外侧表面处是明显的。

[0037] 在一个有利的实施方案中,多孔层包括多个烧结的无机氧化物(例 如,二氧化硅)粒子125,所述粒子被布置成形成多孔三维网络。多孔层包 括设置在多孔三维网络上的疏水层128。相对于设置在喷雾施用系统的基底 或部件上(例如,与其接触)的多孔层的表面,疏水层通常设置在多孔层 的相对表面上。因此,多孔层可以被认为具有两个主表面,一个主表面设 置在基底或部件上,并且相对的主表面包括浸渍有润滑剂的疏水涂层。

[0038] 在一些实施方案中,多孔层包括烧结无机氧化物粒子的多孔网络。在 典型的实施方案中,无机氧化物粒子包括二氧化硅或由其组成。然而,各 种其他无机氧化物粒子可代替二氧化硅使用或与二氧化硅结合使用,诸如 氧化铝、二氧化钛等。

[0039] 术语“纳米粒子”是指亚微米尺寸的粒子。在一些实施方案中,纳米 粒子的平均粒度通常是指粒子的平均最长尺寸,其不大于500纳米、不大 于200纳米、不大于100纳米、不大于75纳米、不大于50纳米、不大于 40纳米、不大于25纳米、不大于20纳米、不大于10纳米或不大于5纳 米。

[0040] 平均粒度通常是使用透射电子显微镜确定的,但也可以使用各种光散 射方法确定。平均粒度是指用于形成多孔层涂层的纳米粒子的平均粒度。 也就是说,平均粒度是指烧结之前的无机氧化物纳米粒子的平均粒度。

[0041] 在一些实施方案中,多孔层包括热烧结无机氧化物纳米粒子,诸如热 解法二氧化硅。与较小的非聚集纳米粒子相比,热解法二氧化硅的成本有 利地更低。热解法二氧化硅

可从多个供应商商购获得，包括从赢创公司 (Evonik)以商品名“Aerosil”、从卡博特公司(Cabot)以商品名“Cab-O-Sil” 以及从威凯化学品-道康宁公司(WackerChemie-DowCorning)商购获得。热解 法二氧化硅由熔融成支链、链状、三维次级聚集粒子的无定形二氧化硅的 微观液滴组成。因此，热解二氧化硅聚集体包括通常称为初级粒子的亚粒 子，其尺寸通常在约5nm至50nm的范围内。此外，聚集体可以附聚。因 此，聚集体和附聚物的粒度相当大。例如，(聚集体和附聚物的)平均粒 度通常大于10微米(未超声处理)。此外，超声处理90秒后的平均聚集 体粒度通常在0.3微米至0.4微米的范围内。将热解法二氧化硅混合到液体 介质中的能量通常小于90秒的超声处理。因此，据推测，热解法二氧化硅 在液体介质及其干燥涂层中的粒度介于聚集体粒度(例如，0.3至0.4微 米)与未进行超声处理时的粒度(10微米)之间的范围内。

[0042] 在某些实施方案中，可使用粒度的双峰分布。例如，平均粒度为至少 150纳米或200纳米的纳米粒子或粒子可以与平均(非聚集)粒度不大于 100纳米、80纳米、50纳米、40纳米、30纳米、20纳米或10纳米的纳米 粒子结合使用。较小尺寸的烧结纳米粒子可以被认为是用于较大粒度的 “砖”的“砂浆”。较大纳米粒子与较小纳米粒子的重量比可以在2:98至 98:2的范围内、在5:95至95:5的范围内、在10:90至90:10的范围内或者 在20:80至80:20的范围内。在该实施方案中，较大尺寸的粒子可以是热解 法二氧化硅。较大无机氧化物粒子的粒度通常不大于30微米、25微米、20 微米或15微米。在一些实施方案中，多孔层不含粒度大于10微米的粒 子。

[0043] 包括较大粒子可增加孔隙度并降低成本。然而，使用较大的粒子不易 提供薄的、均匀的多孔层。另外，较大的粒子可导致多孔层和具有浑浊外 观的拒液涂层。

[0044] 在一些实施方案中，(例如，二氧化硅)纳米粒子优选地具有不大于 100纳米、80纳米、50纳米、40纳米、30纳米、20纳米或10纳米的平均 粒度(即，最长尺寸)。在该实施方案中，多孔层可以不含平均粒度大于100 纳米、200纳米、300纳米、400纳米或500纳米的粒子，诸如热解法二氧 化硅。

[0045] 用于制备多孔层涂料组合物的(例如，二氧化硅)无机氧化物粒子可 具有任何所需的形状或混合形状。(例如，二氧化硅)粒子可以是具有任 何所需长径比的球形或非球形(即，针状)粒子。长径比是指粒子的平均 最长尺寸与针状粒子的平均最短尺寸之比。针状(例如，二氧化硅)粒子 的长径比通常为至少2:1、至少3:1、至少5:1或至少10:1。一些针状粒子呈 棒状、椭圆形、针状等形状。粒子的形状可以是规则或不规则的。涂层的 孔隙度可通过改变组合物中规则和不规则形状的粒子的量并且/或者通过改 变组合物中球形和针状粒子的量来变化。

[0046] 对于其中(例如，二氧化硅)纳米粒子为球形的实施方案而言，平均 直径通常小于50纳米、小于40纳米、小于25纳米或小于20纳米。一些纳 米粒子可具有甚至更小的平均直径，诸如小于10纳米或小于5纳米。

[0047] 对于其中(例如，二氧化硅)纳米粒子为针状的实施方案而言，它们 通常具有等于至少1纳米、至少2纳米或至少5纳米的平均宽度(最小尺 寸)。针状(例如，二氧化硅)纳米粒子的平均宽度通常不大于25纳米、 不大于20纳米或不大于10纳米。针状纳米粒子可具有通过动态光散射方 法测得的平均长度D_1，例如至少40纳米、至少50纳米、至少75纳米或至 少100纳米。平均长度D_1(例如，较长尺寸)可以高达200纳米、高达 400纳米或高达500纳米。针

状纳米粒子可具有5至30的范围内的伸长度 D_1/D_2，其中D_2意指通过公式$D_2=2720/S$计算的直径，单位为纳米，并且S 意指纳米粒子的比表面积，单位为平方米/克(m^2/g)，如美国专利5,221,497 (Watanabe等人)中所述。

[0048] 在一些实施方案中，粒子(例如，纳米粒子)的平均比表面积通常等 于至少150m^2/g、至少200m^2/g、至少250m^2/g、至少300m^2/g或至少 400m^2/g。在其他实施方案中，粒子(例如，纳米粒子)的平均比表面积通 常等于至少500m^2/g、至少600m^2/g、或至少700m^2/g。

[0049] (例如，二氧化硅)无机氧化物纳米粒子通常以溶胶的形式商购获 得。包括球形二氧化硅纳米粒子的水基二氧化硅溶胶的一些示例可以商品 名LUDOX(例如，LUDOXSM)从美国特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I. DuPont de Nemours and Co.,Inc.,Wilmington，DE)商购获得。其他水基二 氧化硅溶胶可以商品名NYACOL从美国马萨诸塞州亚什兰的Nyacol公司 (Nyacol Co.,Ashland,MA)商购获得。其他水基二氧化硅溶胶可以商品名NALCO(例如，NALCO 1115、NALCO2326和NALCO1130)从美国伊利 诺伊州橡溪的昂帝欧纳尔科化学公司(Ondea Nalco Chemical Co.,Oak Brook,IL)商购获得。其他水基二氧化硅溶胶可以商品名REMASOL(例 如，REMASOL SP30)从美国纽约州乌提卡的Remet公司(Remet Corporation,Utica,NY)商购获得以及以商品名SILCO(例如，SILCO LI- 518)从美国俄勒冈州波特兰的Silco国际公司(Silco International Inc, Portland,OR)商购获得。

[0050] 合适的非球形(即，针状)无机氧化物纳米粒子也可以水基溶胶的形 式获得。一些针状二氧化硅纳米粒子溶胶可以商品名SNOWTEX从日本东 京的日产化学公司(Nissan Chemical Industries,Tokyo,Japan)获得。例如， SNOWTEX-UP包括直径在约9纳米至15纳米范围内，长度在40纳米至 300纳米范围内的二氧化硅纳米粒子。SNOWTEX-PS-S和SNOWTEX-PS- M具有珠链形态。SNOWTEX-PS-M粒子的直径为约18纳米至25纳米，并 且长度为80纳米至150纳米。SNOWTEX-PS-S具有10nm至15nm的粒径 和80nm至120nm的长度。

[0051] 多孔层中的粒子被烧结。至少一些相邻的无机氧化物粒子往往具有连 接键，诸如将它们接合在一起的无机氧化物(例如，二氧化硅)“颈”。换句话讲，至少一些相邻的粒子往往接合(即，融合)在一起，从而形成 三维多孔网络。由于利用烧结将粒子彼此粘结，烧结粒子的多孔层通常不 包括用于将粒子固定到部件的有机(例如，聚合物)粘结剂。因此，烧结

[0052] 术语“网络”是指通过将无机氧化物(例如，二氧化硅)粒子连接在 一起而形成的连续三维结构。术语“连续”是指单个粒子在足够的尺寸 (例如，面积)上连接，使得多孔层与疏水层和浸渍的润滑剂一起可提供 所需的对于水或其他流体的拒斥性。在典型的实施方案中，多孔层在其中 部件上存在烧结多孔层的区域中没有间隙或不连续部分。然而，可存在一 些不连续部分或间隙，只要其存在不减损所需的拒斥性能即可。

[0053] 术语“多孔”是指在(例如，连续的)多孔层涂层内的各个(例如， 二氧化硅)粒子之间存在空隙。(干燥的)烧结粒子网络的孔隙度为20至 50体积百分比、25至45体积百分比、或30至40体积百分比。孔隙度可根 据诸如W.L.Bragg and A.B.Pippard，Acta Crystallographica,6,865(1953) (W.L.Bragg和A.B.Pippard，《晶体学报》，第6卷，第865页，1953 年)中公布的工序由多孔层涂层的折射率计算。孔隙度往往与表面的粗糙 度相关。在一些实施方案中，孔隙度可大于50体积百分数。表面的孔隙度 通常可通过使用具有较大平均粒度的(例如，二氧化硅)纳米粒子或通过 使用具有不同形状的粒子的混合物来

提高。

[0054] 在一些实施方案中，烧结纳米粒子是酸烧结的(例如，二氧化硅)纳 米粒子。在该实施方案中，多孔层由包含pKa(H_2O)小于或等于3.5的酸的 涂料组合物制备。使用更弱的酸诸如pKa大于4的酸(例如，乙酸)可导 致较不均匀的涂层。具体地讲，具有更弱的酸诸如乙酸的涂料组合物通常 在部件的表面上形成小珠。添加到涂料组合物的酸的pKa通常小于3、小 于2.5、小于2、小于1.5或小于1。可用于调节多孔涂料组合物的pH的可 用酸包括有机酸和无机酸两者。示例性酸包括但不限于草酸、柠檬酸、 H_2SO_3、H_3PO_4、CF_3CO_2H、HCl、HBr、HI、$HBrO_3$、HNO_3、$HClO_4$、 $H25O_4$、CH_3SO_3H、CF_3SO_3H、CF_3CO_2H以及CH_3SO_2OH。在许多实施方案 中，酸为HCl、HNO_3、$H2SO_4$或H_3PO_4。在一些实施方案中，希望提供有 机酸和无机酸的混合物。如果使用可商购获得的酸性二氧化硅溶胶，则加 入较强的酸可以改善多孔层的均匀性。

[0055] 对于其中烧结纳米粒子是酸烧结(例如，二氧化硅)纳米粒子的实施 方案而言，涂料组合物通常包含足够的酸以提供不大于5的pH。pH通常 不大于4.5、不大于4、不大于3.5或不大于3。例如，pH通常在2至5的 范围内。在一些实施方案中，在首先将pH降至小于5之后，可将涂料组合 物调节到5至6范围内的pH。这种pH调节可允许对pH更敏感的部件进行涂布。

[0056] 通常将包含酸化(例如，二氧化硅)纳米粒子的多孔层涂料组合物施 用到部件表面，然后进行干燥。在许多实施方案中，多孔层涂料组合物包 含(a)平均粒径(即，在酸烧结前的平均粒径)不大于40纳米的(例如，二 氧化硅)纳米粒子和(b)pKa(H_2O)小于或等于3.5的酸。多孔层涂料组合物 的pH通常小于或等于5，诸如在2至5的pH范围内。

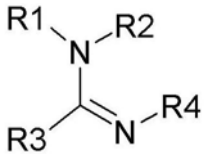
[0057] 当pH在2至4的范围内时，酸化的(例如，二氧化硅)纳米粒子表现 出稳定的外观。光散射测量已证实，在2至3范围内的pH下以及在10重 量％的二氧化硅纳米粒子浓度下，酸化的二氧化硅纳米粒子可保持相同的 尺寸超过一周或甚至超过一个月。如果二氧化硅纳米粒子浓度低于10重 量％，此类酸化的多孔层涂料组合物预计保持稳定甚至更长的时间。

[0058] 在其他实施方案中，烧结纳米粒子是碱烧结的(例如，二氧化硅)纳 米粒子。在该实施方案中，多孔层可以由pH大于8、8.5、9、9.5或10的 纳米粒子溶胶制备，并且烧结纳米粒子可以表征为碱烧结的(例如，二氧 化硅)纳米粒子。

[0059] 合适的有机碱包括但不限于脒、胍(包括取代的胍，诸如双胍)、磷 腈、前氮杂磷腈(也称为Verkade碱)、烷基氢氧化铵以及它们的组合。碱的自质子化形式(例如，氨基酸，诸如精氨酸)通常不那么适用，因为 此类形式往往为至少部分地自中和的。优选的碱包括脒、胍和它们的组 合。

[0060] 有机碱可单独(各自)或以一种或多种不同碱的混合物(包括来自不 同结构类型的碱)的形式用于可固化组合物中。如果需要，一种或多种碱 可以潜在形式存在，例如以可活化组合物的形式，其在暴露于热时在原位 生成一种或多种碱。

[0061] 可用的脒包括可由以下通式表示的那些：

[0062] 

[0063] 其中R1、R2、R3和R4各自独立地选自氢、一价有机基团、一价杂有机基 团(例如，以

通过碳原子键合并且不包含酸官能团诸如羧基或磺酸基的基 团或部分的形式包含氮、氧、磷或硫)以及它们的组合;并且其中R1、R2、R3和R4中的任意两者或更多者任选地可键合在一起以形成环结构 (优选地,五元、六元或七元环;更优选六元或七元环。有机基团和杂有机基团优选具有1至20个碳原子(更优选1至10个碳原子;最优选1至6 个碳原子)。

[0064] 包含至少一个环结构的脒(即,环脒)通常是优选的。包含两个环结 构的环脒(即,二环脒)是更优选的。

[0065] 可用的脒化合物的代表性示例包括1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧 啶、1-乙基-2-甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1,2-二乙基-1,4,5,6-四氢嘧 啶、1-正丙基-2-甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1-异丙基-2-甲基-1,4,5,6- 四氢嘧啶、1-乙基-2-正丙基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1-乙基-2-异丙基-1, 4,5,6-四氢嘧啶、DBU(即,1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯)、DBN(即,1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯)等等以及它们的组合。优选的 脒包括1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、DBU(即,1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十 一碳烯)、DBN(即,1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯)、以及它们的组合, 其中DBU、DBN、以及它们的组合是更优选的,并且其中DBU是最优选 的。

[0066] 其他可用的有机碱在WO2013/127054中有所描述;这些专利以引用方 式并入本文。

[0067] 多孔层通常通过在部件的表面上涂布无机氧化物(例如,二氧化硅) 纳米粒子溶胶来制备。溶胶是处于连续液体介质中的纳米粒子的胶态悬浮 液。因此,溶胶被用作涂料组合物。溶胶通常包括水或水与水混溶性有机 溶剂的混合物。合适的水混溶性有机溶剂包括但不限于各种醇(例如,乙 醇或异丙醇)和二醇(例如,丙二醇)、醚(例如,丙二醇甲醚)、酮 (例如,丙酮)和酯(例如,丙二醇单甲醚醋酸酯)。包括在多孔层涂料 组合物中的(例如,二氧化硅)纳米粒子通常未进行表面改性。

[0068] 在一些实施方案中,可将包含多个反应性甲硅烷基基团的任选的硅烷 偶联剂添加到多孔层涂料组合物。一些示例偶联剂包括但不限于四烷氧基 硅烷(例如,原硅酸四乙酯(TEOS))和四烷氧基硅烷的低聚形式例如聚硅 酸烷基酯(例如,聚(二乙氧基硅氧烷))。至少在一些实施方案中,这些偶 联剂可改善二氧化硅粒子之间的粘结。如果添加,偶联剂通常以基于二氧 化硅粒子的重量计1重量%至10重量%或1重量%至5重量%的量添加到多 孔层涂料组合物。然而,在典型的实施方案中,多孔层(即,在沉积疏水 层之前)不含硅烷偶联剂,诸如四烷氧基硅烷(例如,原硅酸四乙酯 (TEOS))和四烷氧基硅烷的低聚形式诸如聚硅酸烷基酯(例如,聚(二乙 氧基硅氧烷))。

[0069] 溶胶涂料组合物可直接施用到任何部件。部件可以是有机材料(例 如,聚合物)或无机材料(例如,玻璃、陶瓷或金属)。部件表面的表面 能量可通过在涂布之前使用诸如电晕放电或火焰处理的方法氧化部件表面 来提高。这些方法也可改善多孔层对部件的粘附力。能够提高部件的表面 能量的其他方法包括使用底漆层,诸如聚偏二氯乙烯(PVDC)的薄涂层。另 选地,可通过添加低级醇(例如,具有1个至8个碳原子、1个至6个碳原 子、或1个至4个碳原子的醇)来降低多孔层涂料组合物的表面张力。

[0070] 在一些实施方案中,表面活性剂可包括在(例如,溶胶)涂料组合物 中。表面活性剂为具有亲水性(极性)区域和疏水性(非极性)区域两者 并且能够降低多孔层涂料组合物的表面张力的分子。可用的表面活性剂包 括阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和非离

子表面活性剂。可使用各 种表面活性剂，诸如US2013/0216820、US2014/0120340和WO2013/127054 中所述；这些专利以引用方式并入本文。

[0071] 当添加表面活性剂时，基于多孔层涂料组合物的总重量计，表面活性 剂通常以最多5重量％的量存在。例如，该量可为最多4重量％、最多2重 量％或最多1重量％。表面活性剂通常以等于至少0.001重量％、至少0.005 重量％、至少0.01重量％、至少0.05重量％、至少0.1重量％或至少0.5重 量％的量存在。然而，在一些实施方案中，多孔层基本上不含表面活性 剂。表面活性剂可能妨碍多孔层与部件和/或疏水层的粘附力。

[0072] 通常使用例如刮棒涂布、辊涂、帘式涂布、轮转凹版涂布、刮刀涂 布、喷涂、旋涂或浸涂技术的常规技术将(例如，溶胶)涂料组合物施用 到部件表面。通常使用例如棒式涂布、辊涂和刮涂的涂布技术来调节涂料 组合物的厚度。涂料组合物可以涂布在部件的一个或多个侧面上。

[0073] 多孔层的平均干燥涂层厚度取决于所使用的特定多孔层涂料组合物。一般来讲，干燥和烧结多孔层的平均厚度通常为至少25nm、30nm、 35nm、40nm、45nm或50nm，并且通常不大于约5微米、4微米、3微 米、2微米或1微米。在一些实施方案中，厚度不大于500nm、400nm或 300nm。在其他实施方案中，厚度不大于250nm、200nm或100nm。可使用 椭圆率计(诸如，盖特纳科学公司(Gaertner Scientific Corp.)型号L115C)来 测量厚度。多孔层的机械性能通常随着厚度的增加而改善。

[0074] 虽然实际涂层厚度可从一个特定点至另一个点变化相当大，但通常理 想的是将多孔层涂料组合物均匀地施用到部件的表面上。在一些实施方案 中，期望将平均涂层厚度控制在200Å内、150Å内或100Å内。纳米粒子和 较大粒子的粒度将影响实现薄的均匀涂层的能力。因此，在一些实施方案 中，涂层的厚度大于纳米粒子和较大粒子的最大粒度。

[0075] 一旦施用到部件上，涂料组合物通常在20℃至250℃范围内的温度下 干燥。在一些实施方案中，涂料组合物在不大于225℃、200℃、175℃、 150℃、125℃或100℃的温度下干燥。具有循环空气或惰性气体诸如氮气的 烘箱通常用于干燥目的。可进一步提高温度以加速干燥过程，但应注意避 免损坏部件。对于无机部件而言，干燥温度可以高于200℃。干燥的多孔层 是指在干燥过程之后留下的多孔层。

[0076] 在将(例如，溶胶)涂料组合物施用到部件之后，随着溶胶干燥和 (例如，二氧化硅)酸化纳米粒子烧结以形成连续网络，胶化材料便形 成。因此，在该实施方案中，干燥温度也是发生烧结的温度。显微图表 明，即使不存在其他含硅材料诸如硅烷偶联剂的情况下，在相邻纳米粒子 之间也形成了“颈”。这些颈的形成归因于强酸或强碱在产生和断裂硅氧 烷键中的催化作用。

[0077] 另选地，对于具有足够耐热性的基底或部件而言，通常可以在基本上 大于200℃的温度下热烧结无机氧化物(二氧化硅)粒子。例如，通常在大 于300℃、400℃或500℃直到1000℃的温度下热烧结(例如，二氧化硅) 粒子。

[0078] 干燥的多孔层可包含一定量的水，诸如通常与多孔层和存在于多孔层 环境中的大气湿度的平衡相关联的水量。基于干燥多孔层的总重量计，该 平衡水量通常不大于5重量％、不大于3重量％、不大于2重量％、不大于 1重量％或不大于0.5重量％。

[0079] 虽然考虑到耐久性，烧结无机氧化物(例如，二氧化硅)粒子的三维 网络是优选的多孔层，但各种其他多孔层也适用于润滑剂浸渍，如本领域 所述。例如，如US2014/0147627

中所述;多孔层可以另选地通过在干燥溶 剂时喷洒组成多孔层的粒子/纳米粒子的乳液而形成。此外,多孔层也可以 经由电沉积、机械粗糙化(例如,喷砂)、干法蚀刻和聚合物纤维纺丝制 备。在一个实施方案中,通过将部件的表面暴露于溶剂(例如,丙酮)而 形成多孔层。例如,溶剂可通过诱导结晶来赋予纹理(例如,当暴露于丙 酮时,聚碳酸酯液体贮存器可重结晶)。在另一个实施方案中,多孔层可 以由粒子/纳米粒子、溶剂和聚合物有机粘结剂形成。

[0080] 疏水层设置在烧结无机氧化物(例如,二氧化硅)粒子的多孔三维网 络的表面上。疏水层也可以设置在通过刚刚描述的其他方法形成的多孔层 的表面上。这通过利用疏水性材料涂布(例如,烧结的)多孔层的表面来 实现。

[0081] 疏水性材料的选择通常基于润滑剂的选择。在典型的实施方案中,疏 水层包括具有与润滑剂相同化学类别的材料。例如,当疏水层包括氟化材 料(例如,包括氟化基团)时,润滑剂通常为氟化液体。同样,当疏水层 包括烃类材料(例如,包括烃基基团)时,润滑剂通常为烃类液体。此 外,当疏水层包括硅烷或硅氧烷材料(不含长链烷基基团)时,润滑剂通常为有机硅流体。

[0082] 在一些实施方案中,疏水层可包括有机聚合物材料,诸如聚二甲基硅 氧烷或由四氟乙烯、任选与六氟丙烯和/或偏二氟乙烯结合构成的含氟聚合 物。

[0083] 然而,在典型的实施方案中,疏水层粘结到多孔层。在该实施方案 中,疏水层包括具有通式A-B或A-B-A的化合物,其中A为能够与烧结 (例如,二氧化硅)粒子键合的无机基团,并且B为疏水基团。在一些实 施方案中,A为反应性甲硅烷基基团。(例如,硅烷)疏水性表面处理化 合物通常通过-Si-O-Si-键共价结合到多孔层。合适的疏水基团包括脂族或芳族烃基团、氟化基团诸如聚氟醚、多氟聚醚和全氟烷烃。

[0084] 在一些实施方案中,用于形成疏水层的硅烷化合物具有式(I)。

[0085] $R_f-[Q-[C(R^1)_2-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x]_y]_z$

[0086] (I)

[0087] 在式(I)中,基团Rf为全氟醚、全氟聚醚或全氟烷烃的z价自由基(即,Rf 为(a)全氟醚的一价或二价自由基,(b)全氟聚醚的一价或二价自由基,或(c) 全氟烷烃的一价或二价自由基)。基团Q为单键、二价连接基团或三价连 接基团。每个基团R^1独立地为氢或烷基。每个基团R2独立地为羟基或可水 解基团。每个基团R^3独立地为不可水解的基团。变量x为等于0、1或2的 整数。变量y为等于1或2的整数。变量z为等于1或2的整数。

[0088] 基团Rf是聚醚的z价自由基、全氟聚醚的z价自由基或全氟烷烃的z 价自由基。如本文所用,术语“z价自由基”是指具有等于变量Z的价态的 自由基。由于z为等于1或2的整数,因此z价自由基为一价或二价自由 基。因此,Rf为(a)全氟醚的一价或二价自由基,(b)全氟聚醚的一价或二价 自由基,或(c)全氟烷烃的一价或二价自由基。

[0089] 如果式(I)中的变量z等于1,则氟化硅烷具有式(Ia),其中基团Rf为一 价基团。

[0090] $R_f-Q-[C(R^1)_2-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x]_y$

[0091] (Ia)

[0092] 此类化合物可称为单齿氟化硅烷,因为存在式$-Q-[C(R^1)_2-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x]_y$的单个端基。如果变量y等于1,可存在单个甲硅烷基团;如果变量y等于2, 则可存在两个甲硅烷基团。

[0093] 如果式(I)中的变量z等于2,则氟化硅烷具有式(Ib),其中基团Rf为二 价基团。

[0094] $R_f-[Q-[C(R^1)_2-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x]_y]_2$

[0095] (Ib)

[0096] 此类化合物可称为双齿氟化硅烷,因为存在式$-Q-[C(R^1)-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x]_y$的两 个端基。如果变量y等于1,每个端基可具有单个甲硅烷基团;如果变量y 等于2,则每个端基可具有两个甲硅烷基团。式(Ib)可按强调Rf基团的二价 性质的以下等价式书写。

[0097] $[(R^3)_x(R^2)_{3-x}Si-C(R^1)_2]_y-Q-R_f-Q-[C(R^1)_2-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x]_y$

[0098] 任何合适的全氟化基团均可用于R_f。全氟化基团通常为全氟醚、全氟 聚醚或全氟烷烃的一价或二价自由基。该基团可具有单个碳原子,但通常 具有至少2个碳原子、至少4个碳原子、至少6个碳原子、至少8个碳原子 或至少12个碳原子。Rf基团通常具有最多300个或更多个碳原子、最多 200个碳原子、最多100个碳原子、最多80个碳原子、最多60个碳原子、 最多50个碳原子、最多40个碳原子、最多20个碳原子或最多10个碳原 子。R_f基团通常为饱和的,并且可以为直链、支链、环状(例如,脂环) 或它们的组合。

[0099] 作为全氟醚或全氟聚醚的一价或二价自由基的R_f基团通常包含至少一 个选自以下的全氟化单元:$-C_bF_{2b}O-$、$-CF(Z)O-$、$-CF(Z)C_bF_{2b}O-$、$-C_bF_{2b}CF(Z)O-$、$-CF_2CF(Z)O-$或它们的组合。变量b是等于至少1的整数。 例如,变量b可以是1至10范围内、1至8范围内、1至4范围内或1至3 范围内的整数。基团Z为全氟烷基、全氟烷氧基、全氟醚或全氟聚醚基 团。这些Z基团的任何一个可为直链的、支链的、环状的或它们的组合。 示例全氟烷基、全氟烷氧基、全氟醚和全氟聚醚Z基团通常具有最多至20 个碳原子、最多至16个碳原子、最多至12个碳原子、最多至8个碳原子 或最多至4个碳原子。Z的全氟聚醚基团可具有例如最多至10个氧原子、 最多至8个氧原子、最多至6个氧原子、最多至4个氧原子或最多至3个氧 原子。在一些实施方案中,Z为$-CF_3$基团。

[0100] 一价全氟醚基团具有通式$R_f^1-O-R_f^2-$,其中R_f^1为全氟代烷基,并且R_f^2为全氟亚烷基。R_f^1和R_f^2各自独立地具有至少1个碳原子,并且通常具有 至少2个碳原子、至少3个碳原子或至少4个碳原子。R_f^1和R_f^2基团各自独 立地可具有最多50个碳原子、最多40个碳原子、最多30个碳原子、最多 25个碳原子、最多20个碳原子、最多16个碳原子、最多12个碳原子、最 多10个碳原子、最多8个碳原子、最多4个碳原子或最多3个碳原子。在 许多实施方案中,全氟亚烷基基团和/或全氟烷基基团具有1至10个碳原 子、1至8个碳原子、1至6个碳原子、1至4个碳原子或1至3个碳原 子。

[0101] 一价全氟醚基团通常具有式$C_bF_{2b+1}O-$、$CF_2(Z^1)O-$、$CF_2(Z^1)C_bF_{2b}O-$、$C_bF_{2b+1}CF(Z^1)O-$或$CF_3CF(Z^1)O-$的末端基团(即,R_f^1-O-基团),其中b与 上述定义相同。基团Z^1为具有最多20个碳原子、最多16个碳原子、最多12个碳原子、最多8个碳原子、最多6个碳原子或最多4个碳原子的全氟 代烷基。在一些实施方案中,Z^1为$-CF_3$基团。末端基团直接键合到全氟亚 烷基基团。全氟亚烷基基团可以是直链的或支链的,并通常具有最多至20 个碳原子、最多至16个碳原子、最多至12个碳原子、最多至8个碳原子 或最多至4个碳原子。全氟醚基团的具体示例包括但不限于 $CF_3CF_2OCF_2CF_2CF_2-$、$CF_3OCF_2CF_2CF_2-$、$C_3F_7OCF_2CF_2CF_2-$、$CF_3CF_2OCF(CF_3)CF_2-$、$CF_3OCF(CF_3)CF_2-$和C_3F_7O $CF(CF_3)CF_2-$。

[0102] 二价全氟醚基团具有通式$-R_f^2-O-R_f^2-$,其中R_f^2和R_f^3各自独立地为全 氟亚烷基。每个全氟亚烷基独立地具有至少1个碳原子、至少2个碳原 子、至少3个碳原子或至少4个碳原

子。R_f^2和R_f^3基团各自独立地可具有最 多50个碳原子、最多40个碳原子、最多30个碳原子、最多25个碳原子、 最多20个碳原子、最多16个碳原子、最多12个碳原子、最多10个碳原 子、最多8个碳原子、最多4个碳原子或最多3个碳原子。在许多实施方 案中，每个全氟亚烷基基团具有1至10个碳原子、1至8个碳原子、1至6 个碳原子、1至4个碳原子、1至3个碳原子或1至2个碳原子。

[0103] 一价全氟聚醚基团具有通式R_f^1-O-$(R_f^2$-O$)_a$-R_f^3-，其中R_f^1为全氟代烷 基，R_f^2和R_f^3各自独立地为全氟亚烷基，并且变量a为等于至少1的整数。R_f^1、R_f^2和R_f^3基团与上述针对全氟醚基团所定义的相同。变量a是1至50 范围内、1至40范围内、1至30的范围内、1至25范围内、1至20范围内 或1至10范围内的任何整数。

[0104] 一价全氟聚醚基团通常具有式C_bF_{2b+1}O-、CF_2(Z)O-、CF_2(Z)C_bF_{2b}O-、 C_bF_{2b+1}CF(Z)O-或CF_3CF(Z)O-的末端基团(即，R_f^1-O-基团)，其中b和Z 与上述定义相同。末端基团直接键合到至少一个全氟亚烷氧基或聚(全氟 亚烷氧基)基团(即，-$(R_f^2$-O$)_a$-基团)。每个全氟亚烷氧基基团通常具有1 至10个碳原子、1至8个碳原子、1至6个碳原子、1至4个碳原子或1至 3个碳原子。全氟亚烷氧基或聚(全氟亚烷氧基)基团直接键合到全氟亚烷 基基团(即，-R_f^3-)。

[0105] 可用的一价全氟聚醚基团或一价全氟聚醚基团的末端基团的代表性示 例包括但不限于$C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)$-、 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF_2CF_2$-、$C_3F_7O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2$-、 $C_3F_7O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF(CF_3)$-、$CF_3O(C_2F_4O)_nCF_2$-、$CF_3O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_qCF_2$-、$F(CF_2)_3O(C_3F_6O)_n(CF_2)_3$-以及 $CF_3O(CF_2CF(CF_3)O)_n(CF_2O)X$-。基团X通常为-$CF_2$-、-$C_2F_4$-、-$C_3F_6$-或-$C_4F_8$-。变量n是通常在1至50范围内、1至40范围内、1至30范围内、3 至30范围内、1至20范围内、3至20范围内、1至10范围内或3至10范 围内的整数。如果(m+q)的和等于至少1，则变量m和q可各自独立地在0 至50范围内、0至40范围内、0至30范围内、1至30范围内、3至20范 围内或3至10范围内。(m+q)的和通常在1至50范围内、1至40范围 内、1至30范围内、3至20范围内、1至20范围内、3至20范围内、1至 10范围内或3至10范围内。

[0106] 二价全氟聚醚基团或链段的代表性示例包括但不限于- $CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_qCF_2$-、-$CF_2O(C_2F_4O)_nCF_2$-、-$(CF_2)_3O(C_4F_8O)_n(CF_2)_3$-、- CF$(CF_3)O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2$-、-CF$(CF_3)O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF(CF_3)$-、- $(CF_2)_3O(C_3F_6O)_n(CF_2)_3$-以及- CF$(CF_3)$ $(OCF_2CF(CF_3))_mOC_tF_{2t}O(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)$-。变量n、m和q与 上述定义相同。变量t为2至8范围内、2至6范围内、2至4范围内或3 至4范围内的整数。

[0107] 在许多实施方案中，全氟聚醚(无论是一价还是二价)包括至少一个 二价六氟亚丙氧基基团(-CF(CF_3)-CF_2O-或-$CF_2CF_2CF_2$O-)。具有-CF(CF_3)- CF_2O-的链段可通过六氟环氧丙烷的低聚反应获得并且因为它们相对良好的 环保性能而为优选的。具有-$CF_2CF_2CF_2$O-的链段可通过四氟氧杂环丁烷的 阴离子低聚反应接着进行直接氟化作用而获得。示例六氟亚丙氧基基团包 括但不限于$C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)$-、$C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF_2CF_2$-、$C_3F_7O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2$-、$C_3F_7O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF(CF_3)$-、- CF$(CF_3)O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)$-、-CF$(CF_3)O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF_2CF_2$-、- CF$(CF_3)O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2$-、-CF$(CF_3)O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF(CF_3)$-以及- CF$(CF_3)$ $(OCF_2CF(CF_3))_mOC_tF_{2t}O(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)$-。变量n、m、q和 t与上述定义相同。

[0108] 在大多数情况下，式(I)的化合物以具有相同基本结构的Rf基团但具有 不同碳原

子数的材料混合物存在。例如，式(I)的化合物可以是在上面的示 例一价和二价全氟聚醚基团中具有不同变量m、n和/或q的材料混合物。因此，重复基团的数量通常报告为可以不是整数的平均数。

[0109] 式(I)中的基团Q为共价单键、二价连接基团或三价连接基团。如果Q 为单键，则变量y等于1。对于具有一价Rf基团的式(Ia)化合物，如果Q为 共价单键并且y等于1，则化合物具有式(Ia-1)。

[0110] $R_f-C(R^1)_2-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x$

[0111] (Ia-1)

[0112] 类似地，对于具有二价Rf基团的式(Ib)化合物，如果Q为共价单键并且y 等于1，则化合物具有式(Ib-1)。

[0113] $R_f-[C(R^1)_2-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x]_2$

[0114] (Ib-1)

[0115] 如果基团Q为二价连接基团，则变量y等于1。对于具有一价Rf基团 的式(Ia)化合物，如果Q为二价基团并且y等于1，则化合物具有式(Ia-2)。

[0116] $R_f-Q-C(R^1)_2-Si(R^2)_{3-x}(R_3)_x$

[0117] (Ia-2)

[0118] 类似地，对于具有二价Rf基团的式(Ib)化合物，如果Q为二价基团并且y 等于1，则化合物具有式(Ib-2)。

[0119] $R_f-[Q-C(R^1)_2-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x]_2$

[0120] (Ib-2)

[0121] 如果基团Q为三价连接基团，则变量y通常等于2。对于具有一价Rf 基团的式(Ia)化合物，如果Q为三价基团并且y等于2，则化合物具有式(Ia- 3)。存在两个式

[0122] $-C(R^1)_2-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x$.

[0123] $R_f-Q-[C(R^1)_2-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x]_2$

[0124] (Ia-3)

[0125] 类似地，对于具有二价Rf基团的式(Ib)化合物，如果Q为三价基团并且y 等于2，则化合物具有式(Ib-3)。

[0126] $R_f-[Q-[C(R^1)_2-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x]_2]_2$

[0127] (Ib-3)

[0128] 基团Q通常包括至少一个亚烷基基团(例如，具有1个至30个碳原 子、1个至20个碳原子、1个至12个碳原子、1个至10个碳原子、1个至 6个碳原子或1个至4个碳原子的亚烷基)与选自以下的任选基团：氧基、 硫基、$-NR^4-$、次甲基、叔氮、季氮、羰基、磺酰基、亚磺酰基、羰氧基、 羰基硫基、羰基亚氨基、磺酰基亚氨基、氧基羰基氧基、亚氨基羰基亚氨 基、氧基羰基亚氨基或它们的组合。基团R^4为氢、烷基(例如，具有1至 10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基)、芳基(例如，具 有6至12个碳原子的芳基，例如苯基或联苯基)或芳烷基(例如，具有含 1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基基团和含6至 12个碳原子的芳基基团(诸如苯基)的芳烷基)。如果式(I)的化合物具有 多个Q基团，则Q基团可以相同或不同。在具有多个Q基团的许多实施方 案中，这些基团相同。

[0129] 在一些实施方案中，基团Q包括具有至少1个或至少2个碳原子并且 直接键合到式

(I)中的-C(R[1])-基团的亚烷基。存在这样的亚烷基基团往往会 提供抗水解和其他化学变化(例如亲核攻击)的稳定性。

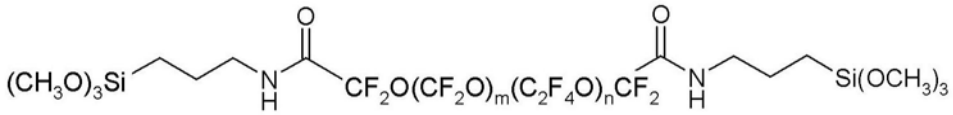
[0130] 一些二价Q基团为式-$(CH_2)_k$-的亚烷基基团,其中每个变量k独立地为 大于1、大于2或大于5的整数。例如,k可为1至30范围内、1至25范 围内、1至20范围内、1至15范围内、2至15范围内、2至12范围内、1 至10范围内、1至6范围内或1至4范围内的整数。具体示例包括但不限 于-CH_2-和-CH_2CH_2-。当Rf为全氟烷烃的一价或二价自由基时,此类基团 对于Q是典型的。

[0131] 一些二价Q基团包含直接键合到任选基团中的一个或多个的单个亚烷 基基团。此类基团可具有以下式:-(CO)N(R^4)-$(CH_2)_k$-,其中亚烷基键合到 羰基亚氨基基团;-O(CO)N(R^4)-$(CH_2)_k$-,其中亚烷基键合到氧基羰基亚氨 基基团;-(CO)S-$(CH_2)_k$-,其中亚烷基连接到羰基硫基;或-$S(O)_2N(R^4)$- $(CH_2)_k$-,其中亚烷基连接到磺酰基亚氨基基团。变量k和基团R^4与上文所 述相同。一些更具体的基团包括例如-(CO)NH$(CH_2)_2$-或-O(CO)NH$(CH_2)_2$-。在这些Q基团中,亚烷基基团也键合到-C$(R^1)_2$-基团。

[0132] 其他合适的Q基团在US2013/021680中有所描述;这些专利以引用方 式并入本文。

[0133] 一些具体的氟化硅烷具有R_f-(CO)N(R^4)-$(CH_2)_k$-CH_2-Si$(R^2)_3$、式R_f-[(CO)N(R^4)-$(CH_2)_k$-CH_2-Si$(R^2)_3$]$_2$或它们的混合物,其中R_f为全氟醚或全氟 聚醚的一价或二价自由基。变量k与上文定义的相同。在一些实施方案 中,k在1至10的范围内、1至6的范围内或1至4的范围内。式$_f$- (CO)N(R^4)-CH_2)$_k$-CH_2-Si$(R^2)_3$的一些更具体的氟化硅烷包括但不限于 F(CF(CF_3)CF_2O)$_a$CF(CF_3)-CONH$CH_2CH_2CH_2$Si$(OCH_3)_3$(其中a为4至20范 围内的变量)以及$CF_3OC_2F_4OC_2F_4OCF_2CONHC_3H_6Si(OEt)_3$。式

[0134] R_f-[(CO)N(R^4)-CH_2)$_k$-CH_2-Si$(R^2)_3$]$_2$的更具体示例为式

[0135] 

[0136] 的化合物,其中n和m各自为约9至10范围内的变量。

[0137] 一些具体的氟化硅烷具有式R_f-$(CH_2)_k$-CH_2-Si$(R^2)_3$、式R_f-[$(CH_2)_k$-CH_2- Si$(R^2)_3$]$_2$或它们的混合物,其中R_f为全氟烷烃的一价或二价自由基。变量k 与上文定义的相同。更具体的氟化硅烷具有式R_f-$(CH_2)_2$-Si$(R^2)_3$、式R_f-[(CH2)$_2$-Si$(R^2)_3$]$_2$或它们的混合物。

[0138] 上述氟化硅烷化合物可以使用标准技术合成,如先前引用的 US2013/021680中所述。

[0139] 在一些实施方案中,用于形成疏水层的硅烷化合物具有式(II)。

[0140] $R^1L[Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x]_y$

[0141] (II)

[0142] 在式(II)中,基团R^1为脂族或芳族烃基。L为共价键或二价有机连接基团, 诸如氨基甲酸酯基团。每个R^2独立地为羟基或可水解基团。每个R^3独立地 为不可水解的基团。每个变量x为等于0、1、或2的整数。变量y为等于 1或2的整数。

[0143] 如果式(II)中的变量y等于1,则基团R^1为一价,并且式(II)等于式 (IIa)。

[0144] $R^1LSi(R^2)_{3-x}(R^3)_x$

[0145] (IIa)

[0146] 如果式(II)中的变量y等于2,则基团R^1为二价,并且式(II)等于式 (IIb)。

[0147] $(R^3)_x(R^2)_{3-x}SiLR^1LSi(R^2)_{3-x}(R^3)_x$

[0148] (IIb)

[0149] 合适的二价基团包括亚烷基、亚芳基、或它们的组合。

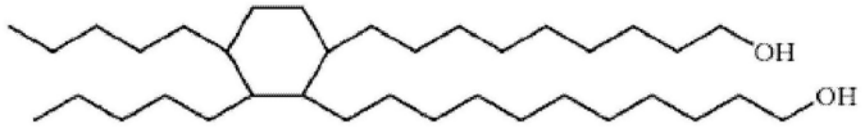
[0150] 所述硅烷化合物中的每一种具有至少一个式$-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x$的基团。每 个基团R^2独立地为羟基或可水解基团。每个基团R^3独立地为不可水解的基 团。变量x为等于0、1或2的整数。如果R^1为一价,则硅烷化合物具有单 个甲硅烷基基团,如果R^1为二价,则硅烷化合物具有两个甲硅烷基基团。

[0151] 在一些实施方案中,R^1为具有至少1个碳原子、至少2个碳原子、至 少3个碳原子、至少4个碳原子或至少5个碳原子的(例如,直链或支 链)烷基或亚烷基基团,并且可具有例如最多40个碳原子、最多35个碳 原子、最多30个碳原子、最多25个碳原子、最多20个碳原子、最多15个 碳原子或最多10个碳原子。合适的芳基和亚芳基R^1基团通常具有6至18 个碳原子、6至12个碳原子或6至10个碳原子。一些示例性的芳基为苯 基、二苯基和萘基。亚芳基的一些示例为亚苯基、二亚苯基和亚萘基。

[0152] 其中R^1为烃基的示例硅烷化合物包括但不限于$C_{10}H2_1$-$Si(OC_2H_5)_3$、$C_{18}H_{37}$-$Si(OC_2H_5)_3$、$C_{18}H_{37}$-$Si(Cl)_3$、C_8H_{17}-$Si(Cl)_3$和CH_3-$Si(Cl)_3$、$(CH_3O)_3Si$- C_8H_{16}-$Si(OCH_3)_3$、$(C_2H_5O)_3Si$-C_2H_4-$Si(OC_2H_5)_3$、$(CH_3O)_3Si$-$CH_2CH(C_8H_{17})$- $Si(OCH_3)_3$、C_6H_5-$Si(OCH_3)_3$、C_6H_5-$Si(Cl)_3$、$C_{10}H_7$-$Si(OC_2H_5)_3$以及 $(CH_3O)_3Si$-C_2H_4-C_6H_4-C_2H_4-$Si(OCH_3)_3$。

[0153] 在一些实施方案中,R^1为具有至少5、6、7或8个碳原子的(例如, 直链或支链)烷基或亚烷基基团。这种类型的化合物通常优选与烃类润滑 剂一起使用。除上述一些硅烷化合物之外,合适的硅烷化合物包括三十烷 基二甲基氯硅烷和13-(氯二甲基甲硅烷基甲基)-二十七碳烷。

[0154] 在另一个实施方案中,疏水性化合物是如前所述的包含亚烷基的二醇 与异氰酸酯官能化烷基三烷氧基硅烷的反应产物。一种合适的二醇是 PRIPOL 2033,如下所述:

[0155] 

Pripol 2033

[0156] 二聚醇的OH基团转化为基团$-L[Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x]_y$,其中L为氨基甲酸酯 键。

[0157] 在式$-Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x$的每个基团中,可以存在一个、两个或三个R^2基 团。R^2基团是与包括在多孔层中的烧结(例如,二氧化硅)粒子反应的反 应位点。也就是说,可水解基团或羟基与烧结(例如,二氧化硅)粒子的 表面反应,以将硅烷化合物共价附接至多孔层,从而导致形成-Si-O-Si-键。 合适的可水解R2基团包括例如烷氧基、芳氧基、芳烷基氧基、酰氧基或卤 素基团。合适的烷氧基基团通常具有1至10个碳原子、1至6个碳原子、1 至4个碳原子或1至3个碳原子。合适的芳氧基基团通常具有6至12个碳 原子或6至10个碳原子,例如苯氧基。合适的芳烷基氧基基团通常具有含 1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷氧基基团和含6至 12个碳原子或6至10个碳原子的芳基基团。示例性芳烷基氧基基团具有含 1至4个碳原子的烷氧基基团以及共价附接到该烷氧基基团的苯基基团。合 适的卤素基团可为氯、溴或碘,但通常为氯。合适的酰氧基基团具有式- $O(CO)R^b$,其中R^b为烷基、

芳基或芳烷基。合适的烷基R^b基团通常具有1 至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子。合适的芳基R^b基团通 常具有6至12个碳原子或6至10个碳原子，例如苯基。合适的芳烷基R^b基团通常具有含1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子并且 被含6至12个碳原子或6至10个碳原子的芳基例如苯基取代的烷基基团。 当存在多个R^2基团时，它们可以相同或不同。在许多实施方案中，每个R^2为烷氧基或氯。

[0158] 如果在每个式的基团中存在少于三个R^2基团，则存在至少一个R^3基 团。R^3基团为不可水解基团。许多不可水解基团为烷基、芳基和芳烷基基 团。合适的烷基包括那些具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4 个碳原子的基团。合适的芳基通常具有6至12个碳原子或6至10个碳原 子，例如苯基或联苯基。合适的芳烷基通常具有含1至10个碳原子、1至 6个碳原子或1至4个碳原子并且被含6至12个碳原子或6至10个碳原子 的芳基例如苯基取代的烷基基团。当存在多个R^3基团时，这些基团可以相 同或不同。在许多实施方案中，每个R^3为烷基。

[0159] 在一些实施方案中，使用硅氮烷化合物形成疏水层。硅氮烷是硅和氮 的氢化物，其具有通过共价键连接的硅和氮原子的直链或支链。硅氮烷类 似于硅氧烷，其中-NH-取代-O-。合适的硅氮烷化合物包括例如六甲基二硅 氮烷(HMDS)；1,1,3,3-四甲基二硅氮烷；2,2,4,4,6,6-六甲基环三硅氮烷；1,3- 二乙基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷；以及1,1,3,3-四甲基-1,3-二苯基二硅氮烷。

[0160] 在水(例如，蒸汽)的存在下，硅氮烷形成具有式(III)的化合物

[0161] $R^1[Si(R^2)_{3-x}(R^3)_x]_y$

[0162] (III)

[0163] 其中R^1和R^3独立地为不可水解基团，R^2为羟基，x为2并且y为1。在典 型的实施方案中，R^1和R^3独立地为氢、C_1-C_4烷基(例如，甲基、乙基) 或苯基。

[0164] 在其他实施方案中，疏水性材料是硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷或羟 基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0165] 在一些实施方案中，疏水性材料包括硅烷或硅氧烷化合物(包括通常 不含较长链烷基或亚烷基的C_1-C_4烷基)与有机硅润滑剂的组合。

[0166] 疏水性材料通常可以纯净形式用于烧结无机氧化物多孔层的表面处理 中。另选地，该材料可以与一种或多种有机溶剂和/或一种或多种其他任选 组分混合。

[0167] 合适的有机溶剂包括但不限于脂族醇，诸如甲醇、乙醇和异丙醇； 酮，例如丙酮和甲基乙基酮；酯，例如乙酸乙酯和甲酸甲酯；醚，例如二 乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚和二丙二醇单甲醚(DPM)；烷烃类，例如 庚烷、癸烷和其他石蜡族(即，烯烃(oleofinic))溶剂；全氟化烃类，例如 全氟己烷和全氟辛烷；氟化烃类，例如五氟丁烷；氢氟醚类，例如甲基全氟丁基醚和乙基全氟丁基醚；等；以及它们的组合。优选的溶剂通常包括 脂族醇、全氟化烃、氟化烃、氢氟醚或它们的组合。在一些实施方案中， 表面处理组合物包含脂族醇、氢氟醚或它们的组合。在其他实施方案中， 烃层涂料组合物含有氢氟醚或它们的组合。

[0168] 一些合适的可商购获得的含氟溶剂包括例如那些以商品名3M NOVEC ENGINEERED FLUID(例如，3M NOVEC ENGINEERED FLUID 7100、7200DL和7500)从美国明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company， SaintPaul，MN)商购获得的含氟溶剂。

[0169] 疏水性涂料组合物通常包含一定量的有机溶剂，基于疏水性涂料组合 物的总重

量计，其可溶解或悬浮至少约0.1重量％的疏水性材料。在一些实 施方案中，疏水性材料(例如，硅烷)化合物以至少0.5重量％且不大于20 重量％、15重量％或10重量％的量存在于涂料组合物中。

[0170] 包括疏水性(例如，硅烷)化合物的涂料组合物还可包括其他任选的 化合物。例如，可添加交联剂。通常在硅烷化合物上存在多个甲硅烷基 时，添加交联剂；如在先前引用的Riddle等人，US2014/0120340和 US2013/0216820中所述。

[0171] 在用疏水性化合物涂布烧结多孔层的表面并蒸发存在的任何溶剂之 后，将润滑剂涂布到经表面处理的烧结无机氧化物粒子多孔层上，从而将 润滑剂浸渍到经表面处理的多孔层的孔中。所谓浸渍是指孔被润滑剂饱 和。此外，润滑剂通过表面张力、毛细管力、范德华力(例如，吸力)或 它们的组合保持在孔内的适当位置。

[0172] 喷雾施用系统部件的拒液表面层通常不暴露于超过将润滑剂保持在孔 内适当位置的力的力。因此，在一些实施方案中，拒液表面层适用于液体(例如，油漆)贮存器、衬件和封盖，其中液体(例如，油漆)以某种方 式(诸如，通过手动混合)在此类部件内混合，使得混合力小于将润滑剂 保持在多孔层的孔内的力。

[0173] 浸渍润滑剂可以喷洒或刷涂到(例如，经表面处理的)多孔层上。在 一个实施方案中，通过填充或部分填充包括具有(例如，经表面处理的) 多孔层的部件的容器来施加润滑剂。然后从容器中去除过量的浸渍液体。 浸渍润滑剂的其他方法包括旋涂法和将润滑剂冷凝到(例如，经表面处理 的)多孔层上。也可以通过用润滑剂和一种或多种挥发性液体(例如，经 由任一前述方法)沉积溶液并蒸发掉一种或多种挥发性液体来施加润滑 剂。使用这些方法中的任一种，过量的润滑剂可以机械地移除(例如，用 固体物体或流体从表面推出)、使用另一种多孔材料从表面吸走、经由重 力或离心力移除或通过利用洗涤液体(例如，水或油漆)移除以去除过量 的润滑剂。

[0174] 润滑剂在经过涂布的部件的使用温度下通常为液体。尽管环境使用温 度可以在-40℃至45℃的范围内，但使用温度最通常在40°F至120°F的范围 内。在典型的实施方案中，润滑剂在室温(例如，25℃)下为液体。在典 型的实施方案中，使用单一润滑剂。然而，也可以使用润滑剂的混合物， 特别是相同化学类别内的混合物。

[0175] 所谓“液体”是指润滑剂在使用温度下具有至少约0.1、0.5或1m Pas 且不大于10^7mPas的动态(剪切)粘度。在典型的实施方案中，动态粘度 不大于10^6、10^5、10^4或10^3mPas。本文所述的动态粘度值是指在$1sec^{-1}$的剪 切速率下测得的那些。

[0176] 润滑剂通常不具有溶解性或仅具有对水的痕量溶解度，例如，0.01g/L 或0.001g/L或更小的溶解度。

[0177] 在一些实施方案中，在20℃下，特别是当表面所拒斥的液体是含水液 体时，润滑剂边界处的表面张力优选地为≤50mN/m，具体地讲在5mN/m 至45mN/m的范围内，尤其是在10mN/m至40mN/m的范围内。

[0178] 在一些实施方案中，润滑剂为烃类流体。合适的润滑剂包括低分子量 烃，诸如具有至少8个碳原子、优选地至少10个碳原子、特别是10至约 20个碳原子的饱和烃，例如辛烷、壬烷、癸烷、萘烷、十一烷、十二烷、 十四烷和十六烷。

[0179] 在一些实施方案中，润滑剂为支链C3-C50烃，诸如聚异丁烯或矿物 油。根据分子量和支化程度，此类材料可以是液体、高粘度液体或固体。

[0180] 烃类润滑剂可任选地包括取代基，诸如在具有至少8个碳原子、优选 地至少10个碳原子的链烷醇和二醇的情况下，例如3-辛醇、1-癸醇、2-癸 醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、2-十六烷醇、2-己基癸醇和2-辛基- 1-十二烷醇。

[0181] 在一些实施方案中，润滑剂是氟化流体，诸如全氟烃(也称为全氟烷 烃)、聚氟醚和聚氟聚醚。全氟烃通常具有至少8个碳原子、优选地至少 10个碳原子、具体地讲10至40个碳原子，例如全氟萘烷、全氟二十烷和 全氟二十四烷。合适的全氟聚醚可以商品名KRYTOX得自杜邦公司 (DuPont)。其他合适的全氟聚醚可得自西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)，分子量为约1500amu至约3500amu，诸如可以商品名 FOMBLINY购得。

[0182] 其他合适的润滑剂包括有机硅流体。有机硅通常是直链、支链或环状 聚二甲基硅氧烷，或聚甲基氢硅氧烷。这些可以具有各种有机端基或侧 链。有机硅润滑剂可以从罗地亚公司(Rhodia)、盖斯特公司(Gelest)和飞世尔 科技公司(FischerScientific)商购获得。

[0183] 如本文所述的制备制品的方法通常包括提供部件，在部件的表面上形 成经表面处理的多孔层，其中多孔层包括烧结无机氧化物(例如，二氧化 硅)粒子，并将润滑剂浸渍到经表面处理的多孔层的孔中。形成经表面处 理的多孔层的方法通常包括将分散在液体介质中的多个无机氧化物粒子涂 布到部件的表面上。此类涂布在本文中也称为溶胶。当溶胶包含强酸或强 碱，或者无机氧化物粒子可以热烧结时，无机氧化物纳米粒子的烧结可以在干燥溶胶期间进行，如前所述。在烧结之后，多孔层包含多个烧结的粒 子，这些粒子被布置成形成(例如，连续的)三维网络。

[0184] 疏水性化合物也可以分散在液体介质(例如，含水和/或有机溶剂) 中，并作为涂料组合物施加到多孔层。可使用任何合适的施加方法将疏水 性涂料组合物施加到多孔层。施加方法通常涉及通过浸涂、旋涂、喷涂、 涂搽、辊涂、刷涂、摊开、流涂等或它们的组合形成涂层。另选地，疏水 性化合物可以经由气相沉积施加到多孔层。

[0185] 疏水性涂料组合物通常在室温下(通常在15℃至30℃的范围内或在 20℃至25℃的范围内)施加到多孔层。另选地，在施加疏水性涂料组合物 之前，多孔层可以在升高的温度下预热，该升高的温度例如在40℃至 200℃的范围内，在50℃至175℃的范围内，或在60℃至150℃的范围内。 可将所得涂层干燥，然后在环境温度(例如，在15℃至30℃的范围内或在 20℃至25℃的范围内)或在升高的温度(例如，在40℃至200℃的范围 内、在50℃至175℃的范围内或在50℃至100℃的范围内)下固化持续足 以发生固化的时间。

[0186] 通常，将疏水层涂料施加到部件上的多孔层，使得在固化之后，在多 孔层上形成疏水层。也就是说，多孔层定位在部件与疏水层之间。疏水层 在厚度上可为单层或大于单层。当厚度大于单层时，疏水层通常为总厚度 的一小部分，并且通常可在几纳米至50nm、75nm或100nm的范围内。

[0187] 在一些实施方案中，该方法还包括通过使多孔层中的烧结(例如，二 氧化硅)粒子的表面与硅烷化合物反应来将疏水性化合物结合到多孔层。硅烷化合物包含反应性甲硅烷基和疏水基团两者。

[0188] 在施加到多孔层之后，疏水性涂料组合物可以通过暴露于热和/或湿气 而干燥和固化。固化将硅烷化合物附接到多孔层。固化导致在硅烷化合物 与多孔层中的烧结(例如，二氧化硅)粒子之间形成-Si-O-Si-键。所得疏水 层通过多孔层附接到部件。

[0189] 如果涂料组合物中包括交联剂,则这些材料可以与硅烷化合物上的任 何剩余反应性甲硅烷基反应。湿固化可在从室温(例如,20℃至25℃)至 最多约80℃或以上范围内的温度下实现。湿固化时间可在数分钟(例如, 在诸如80℃或更高的较高温度下)至数小时(例如,在诸如室温或接近室 温的较低温度下)的范围内。

[0190] 为了将硅烷化合物附接至多孔层,通常可存在足够的水以引起上述可 水解基团的水解,使得可发生缩合以形成-Si-O-Si-基团(并由此可实现固 化)。水可以例如存在于烃层涂料组合物中,吸附在部件表面上或存在于 环境气氛中。通常,如果在含水气氛(例如,相对湿度为约30%至约50% 的气氛)中在室温下进行涂布方法,则可存在足够的水。硅烷化合物可以 与多孔层中的酸烧结(例如,二氧化硅)粒子的表面进行化学反应以形成 疏水层。

[0191] 当拒液(例如,油漆)表面包括浸渍到如上所述的多孔层的孔中的润 滑剂时,外部暴露表面主要为液体润滑剂。多孔层的一些结构可以突出穿 过液体润滑剂,并且存在于外部暴露表面处。然而,外部暴露表面主要为 液体润滑剂。在该实施方案中,通常至少50%、55%、60%、65%、70%、 75%、80%、85%、90%、95%或更大的表面积为液体润滑剂,如可以通过 显微镜确定。因此,被拒斥的含水液体(例如,油漆)与液体润滑剂接触 并被其拒斥。

[0192] 在其他实施方案中,喷雾施用系统部件的拒液(例如,油漆)表面不 是润滑剂浸渍表面。相反,外部暴露表面主要为固体拒液(例如,油漆) 材料。在该实施方案中,小于50%、45%、40%、35%、30%、25%、 20%、15%、10%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.005%、 0.001%的表面积为液体润滑剂。相反,外部暴露表面的至少50%、55%、 60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%、 99%、99.5%或更大为固体拒液材料。因此,被拒斥的含水液体(例如,油 漆)与固体拒液材料接触并被其拒斥。

[0193] 固体拒液(例如,油漆)材料在喷雾施用系统部件的使用温度下通常 为固体,该使用温度通常在40°F至120°F的范围内。在典型的实施方案 中,固体拒液(例如,油漆)材料在室温(例如,25℃)下为固体。因 此,固体拒液(例如,油漆)材料具有大于25℃、大于120°F和大于120°F 的熔融温度(通过差示扫描量热法测量的吸热峰值)。在一些实施方案 中,固体拒液(例如,油漆)材料具有不大于200℃的熔融温度。在典型的 实施方案中,使用单一固体拒液(例如,油漆)材料。然而,当拒液表面 由涂料组合物提供时,涂料组合物可包含固体拒液(例如,油漆)材料的 混合物。

[0194] 参考图8,制品200是包括基底或部件210(例如,衬件、液体贮存器 或封盖)的喷雾施用系统的部件,该基底或部件包括拒液(例如,油漆) 表面253,该拒液表面包括(例如,非氟化)有机聚合物粘结剂和含氟化合 物材料和/或硅氧烷(例如,聚二甲基硅氧烷“PDMS”)材料。外部暴露 表面(例如,层)253处的含氟化合物材料和/或硅氧烷(例如,PDMS)浓 度通常高于靠近基底210的(例如,非氟化)有机聚合物粘合剂层251内 的含氟化合物材料浓度。在一个实施方案中,可通过用包括有机溶剂、(例如,非氟化)有机聚合物粘结剂和含氟化合物材料(诸如,含氟化合 物)的涂料组合物涂布基底210来提供拒液(例如,油漆)表面(例如, 层);和/或随后将描述的硅氧烷(例如,PDMS)材料。参考图9,制品 300是包括基底或部件310(例如,衬件、液体贮存器或封盖)的喷雾施用 系统的部件,该基底或部件包括拒液(例如,油漆)表面(例如,层) 353,该拒液表面包括含氟化合物材料和/或硅氧烷(例如,

PDMS)材料。外部暴露表面(例如,层)353处的含氟化合物材料和/或硅氧烷(例如, PDMS)材料浓度通常高于靠近基底310中心的含氟化合物和/或硅氧烷 (例如,PDMS)材料的浓度。在一个实施方案中,可通过包括含氟化合物 材料(诸如,含氟化合物和/或硅氧烷(例如,PDMS)材料)作为聚合物 材料中的熔体添加剂来提供拒液(例如,油漆)表面353,该聚合物材料经 热处理以将基底310形成为诸如衬件、液体贮存器或封盖的部件。

[0195] 参考图10,制品400是包括基底或部件410(例如,衬件、液体贮存 器或封盖)的喷雾施用系统的部件,该基底或部件包括拒液(例如,油 漆)表面453,该拒液表面包括含氟聚合物层、硅氧烷(例如,PDMS)聚 合物层或同时包括氟化和硅烷或硅氧烷基团的聚合物451。在一个实施方案 中,可通过用包括有机溶剂和含氟聚合物和/或硅氧烷(例如,PDMS)聚 合物的涂料组合物涂覆基底410来提供拒液(例如,油漆)表面453,如随 后将描述。氟和/或硅氧烷含量通常在含氟聚合物和/或硅氧烷层的整个厚度 上相同。在另一个实施方案中,可通过将基底410与含氟聚合物层和/或硅 氧烷(例如,PDMS)聚合物层451一起共挤出成片材并将片材热处理成衬 件、液体贮存器或封盖来提供拒液(例如,油漆)表面453。

[0196] 参考图11,制品500是喷雾施用系统的基底或部件510,诸如衬件、 液体贮存器或封盖,其包括含氟聚合物和/或硅氧烷(例如,PDMS)聚合 物。氟和/或硅氧烷含量通常在部件的整个厚度上相同。部件的内部和外部 表面通常包括含氟聚合物和/或硅氧烷聚合物。在一个实施方案中,可通过 将含氟聚合物热处理到诸如衬件、液体贮存器或封盖的部件中来提供拒液 (例如,油漆)表面。在另一个实施方案中,可通过将硅氧烷聚合物或同 时包括氟化和硅烷或硅氧烷基团的聚合物热处理到诸如衬件、液体贮存器 或封盖的部件中来提供拒液(例如,油漆)表面。

[0197] 在一些实施方案中,拒液表面的(例如,氟化)固体材料为含氟聚合 物。

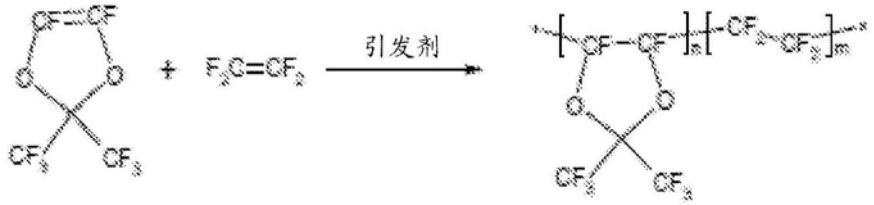
[0198] 一种通常已知类别的含氟聚合物是Teflon™PTFE树脂或换句话讲通过 单体四氟乙烯(“TFE”,具有结构$CF_2=CF_2$)的聚合而制备的聚四氟乙烯 聚合物。Teflon™PTFE树脂被描述为结晶材料。结晶PTFE树脂通常具有约 2.2g/cm^3的密度。

[0199] 已经发现,Teflon™PTFE不提供拒液表面,使得与水的后退接触角为 至少90度并且/或者表面与水的前进接触角和后退接触角之间的差值小于 10。此外,Teflon™PTFE也不提供(例如,含水)油漆拒斥表面(如通过 示例中所述的测试方法确定)。

[0200] 然而,申请人已经发现,其他含氟聚合物(诸如,TFE的共聚物)

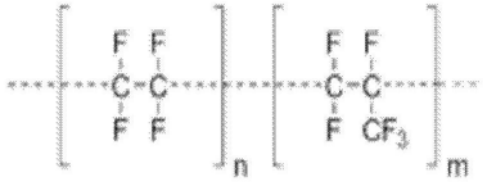
[0201] 可以提供拒液表面,使得表面与水的前进接触角和后退接触角之间的 差值小于10,并且可以提供(例如,含水)油漆拒斥表面。TFE的共聚物 包括TFE和至少一种其他共聚单体的聚合单元。因此,共聚物包括三元共 聚物。

[0202] 已发现提供本文所述的所需拒液(例如,油漆)性的一种合适的含氟 聚合物可以表征为无定形氟塑料。此类含氟聚合物是包括TFE的聚合单元 和杂环氟碳单体的聚合单元的共聚物。杂环氟碳单体通常包括氧原子,诸 如在二氧杂环戊烯单体的情况下。在一个实施方案中,无定形含氟聚合物 是四氟乙烯和全氟代烷基二氧杂环戊烯的共聚物,诸如可以商品名 Teflon™AF从杜邦公司(Dupont)商购获得的全氟-2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊 烯(PDD),如下所示:

[0203] 

[0204] 其中n为全氟代烷基二氧杂环戊烯的聚合单元数，并且m为TFE的聚合单 元数。这种无定形含氟聚合物的密度小于结晶PTFE。密度通常小于2.1 g/cm^3、2.0g/cm^3、1.9g/cm^{3}或1.8g/cm^3。在一些实施方案中，密度为至少1.65g/cm^3、1.66g/cm^{3}或1.67g/cm^3，最多1.75g/cm^3、1.76g/cm^3、1.77 g/cm^{3}或1.78g/cm^3。

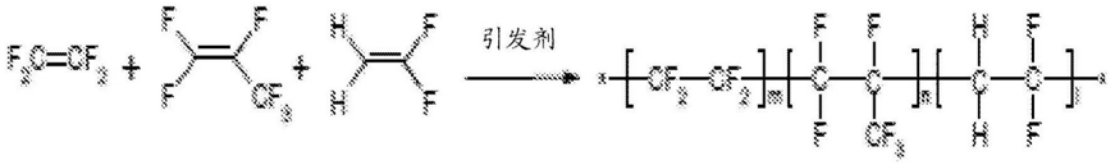
[0205] 已发现提供本文所述的所需拒液(例如，油漆)性的另一种合适含氟 聚合物是四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物(“HFP”，具有结构CF_2=CF- CF_3)。此类含氟聚合物也被描述为氟化乙烯丙烯(FEP)。FEP具有以下通 式，

[0206] 

[0207] 其中n为TFE的聚合单元数，并且m为HFP的聚合单元数。氟化丙烯的量 通常为至少1重量％、2重量％、3重量％、4重量％或5重量％，并且可以 高达10重量％、11重量％、12重量％、13重量％、14重量％、15重量％、 16重量％、17重量％、18重量％、19重量％或20重量％。

[0208] FEP通常可使用常规注塑成型和螺杆挤出技术熔融加工。该含氟聚合 物的熔点为至少250℃、255℃或260℃℃，最高280℃，并且密度在至少 2.10或2.15到最多2.20g/cm^{3}的范围内。在典型的实施方案中，密度小于结 晶PTFE，即不大于2.17g/cm^{3}或2.18g/cm^3。氟化乙烯丙烯以商品名 “TEFLON FEP”从杜邦公司(Dupont)以及以“NEOFLONFEP”从大金工 业株式会社(Daikin)出售。

[0209] TFE的其他含氟聚合物共聚物还包含氢，特别是-CH_2-基团。例如，一 些含氟聚合物通过四氟乙烯TFE、HFP和偏二氟乙烯(“VDF”，具有结 构CH_2=CF_2)的共聚来制备。此类共聚物可由下式表示：

[0210] 

[0211] 其中m为TFE的聚合单元数，n为HFP的聚合单元数，并且l为VDF的聚 合单元数。

[0212] 然而，已经发现，当VDF的聚合单元数为19摩尔％时，此类TFE共 聚物不提供如本文所述的所需拒液(例如，油漆)性。因此，此类四氟乙 烯共聚物通常包括小于18摩尔％、17摩尔％、16摩尔％、15摩尔％、14摩 尔％、13摩尔％、12摩尔％、11摩尔％、10摩尔％、9摩尔％、8摩尔％、7 摩尔％、6摩尔％、5摩尔％、4摩尔％、3摩尔％、2摩尔％或1摩尔％的 VDF聚合单元。

[0213] 在其他实施方案中，(例如，油漆)拒液表面包括含氟化合物材料和/ 或硅氧烷(例

如,PDMS)材料和(例如,非氟化)有机聚合物粘结剂。在 典型的实施方案中,多量的非氟化聚合物粘结剂与足量的提供所需拒斥性 能的含氟化合物材料和/或硅氧烷(例如,PDMS)材料组合,如前所述。

[0214] 在典型的实施方案中,含氟化合物材料和/或硅氧烷(例如,PDMS) 材料的量为至少约0.05重量%、0.1重量%、0.25重量%、0.5重量%、1.5 重量%、2.0重量%或2.5重量%,在一些实施方案中,至少约3.0重量%、 3.5重量%、4.0重量%、4.5重量%或5重量%。含氟化合物材料和/或硅氧 烷(例如,PDMS)材料的量通常不大于含氟化合物材料和非氟化聚合物粘 结剂的总和的50重量%、45重量%、40重量%、35重量%、30重量%、25 重量%、20重量%、15重量%或10重量%。因此,此类包含含氟化合物材 料的聚合物材料的氟含量显著小于前述含氟聚合物。令人惊讶的结果是, 低氟含量的聚合物材料可以提供与具有基本上更高的氟含量的含氟聚合物 相当或改进的拒液(例如,油漆)性。

[0215] 在一些实施方案中,含氟化合物材料包括由下式IV表示的化合物或化 合物混合物:

[0216] $(R_f\text{-}L\text{-}P)_nA$

[0217] R_f是氟化基团;

[0218] L独立地为有机二价连接基团;

[0219] P独立地为含二价杂原子的悬链羰基部分;

[0220] A为烃部分;

[0221] 并且n通常在1至3的范围内。

[0222] 在一些实施方案中,n优选地为2。当含氟化合物材料包括化合物的混 合物时,其中n为2的含氟化合物的重量浓度通常大于其中n不为2(例 如,n=1或n=3)的各个部分。此外,其中n为2的浓度通常为化合物的混 合物的至少50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重 量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%或更大。在其他实施方 案中,氟化材料可以是其中n=2的单一化合物。

[0223] 氟化基团R_f通常是包含至少3或4个碳原子并且通常不超过12、8或 6个碳原子的氟代烷基基团。氟代烷基基团可以为直链、支链、环状或它们 的组合。在典型的实施方案中,氟代烷基基团优选地不含烯属不饱和基 团。在一些实施方案中,每个末端氟化基团包含至少50重量%、55重 量%、60重量%、65重量%或70重量%至78重量%的氟。此类末端基团通 常是全氟化的。在一些实施方案中,R_f为$CF_3(CF_2)_3$-或换句话讲C_4F_9-,占 化合物混合物的至少50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重 量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%或更大。在 其他实施方案中,氟化材料可以是其中R_f为$CF_3(CF_2)_3$-

[0224] 的单一化合物。在另一个实施方案中,氟化基团R_f是全氟杂烷基,诸 如全氟醚或全氟聚醚。有机二价连接基团L可以是共价键、杂原子(例 如,O或S)或有机部分。有机二价连接基团通常包含不超过20个碳原 子,并且任选地包含含氧、含氮或含硫基团或它们的组合。L通常不含活性 氢原子。L部分的示例包括直链、支链或环状亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、氧基、硫基、磺酰基以及它们的组合,诸如亚磺酰氨基亚烷基。下面是合 适的有机二价连接基团的代表性列表。

[0225] $-SO_2N(R')(CH_2)_k$-

[0226] $-CON(R')(CH_2)_k-$

[0227] $-(CH_2)_k-$

[0228] $-(CH_2)_kO(CH_2)_k-$

[0229] $-(CH_2)_kS(CH_2)_k-$

[0230] $-(CH_2)_kSO_2(CH_2)_k-$

[0231] $-(CH_2)_kOC(O)NH-$

[0232] $-(CH_2)SO_2N(R')(CH_2)_k-$

[0233] $-(CH_2)_kNR'-$

[0234] $-(CH_2)_kNR'C(O)NH-$

[0235] 出于该列表的目的，每个k独立地为1至12的整数。R′为氢、苯基或 1至约4个碳原子的烷基(优选地为甲基)。在一些实施方案中，k不大于 6、5、4、3或2。在一些实施方案中，连接基团在-CH2-的情况下具有至少 14克/摩尔的分子量，或至少20克/摩尔、25克/摩尔、30克/摩尔、40克/摩 尔、50克/摩尔、60克/摩尔、70克/摩尔、80克/摩尔、90克/摩尔、100克/摩尔或110克/摩尔。连接基团的分子量通常不大于350克/摩尔，在一些实 施方案中不大于300克/摩尔、250克/摩尔、200克/摩尔或150克/摩尔。

[0236] 前述部分A可以是直链、支链或环状烃或它们的组合。典型的A部分 包括具有4至50个碳原子的亚烷基、烯基、亚芳基和亚芳烷基。在一些实 施方案中，A优选地为饱和烃部分或换句话讲平均具有至少4、6、8、10、 12、14、16或18个碳原子的亚烷基基团(即当n为2或3)或烷基(即当 n为1)。在一些实施方案中，亚烷基基团或烷基平均具有不超过45、40、 35、30、25或20个碳原子。在典型的实施方案中，A为二羧酸或脂肪酸的 烃部分。

[0237] 二价羰基部分P通常为二羧酸或脂肪酸的残基，因此为羰氧基(- C(O)O-)或换句话讲酯基。

[0238] 含氟化合物材料可以通过本领域已知的各种方法制备，诸如US 6171983中所述。含氟化合物最典型地通过用二羧酸或脂肪酸酯化氟化醇来 制备。特别是当脂肪酸用作起始材料时，所得含氟化合物材料通常包含化 合物的混合物。

[0239] 合适的二羧酸包括提供如前所述A基团的己二酸、辛二酸、壬二酸、 十二烷二酸、十八烷二酸、二十烷二酸等。也可以使用二羧酸衍生物，诸 如卤化物和酸酐。

[0240] 合适的不饱和脂肪酸包括例如棕榈油酸、亚油酸、亚麻酸、油酸、蓖 麻油酸、鳕油酸、芥酸或它们的混合物。聚合脂肪酸可包含较高数目的碳 原子，使得含氟化合物材料平均具有30、35、40、45或50个碳原子。

[0241] 合适的饱和脂肪酸包括辛酸$CH_3(CH_2)_6COOH$；癸酸 $CH_3(CH_2)_8COOH$；月桂酸$CH_3(CH_2)_{10}COOH$；肉豆蔻酸 $CH_3(CH_2)_{12}COOH$；棕榈酸$CH_3(CH_2)_{14}COOH$；硬脂酸$CH_3(CH_2)_{16}COOH$； 花生酸$CH_3(CH_2)_{18}COOH$；山嵛酸$CH_3(CH_2)_{20}COOH$；二十四烷酸 $CH_3(CH_2)_{22}COOH$；以及蜡酸$CH_3(CH_2)_{24.}COOH$。

[0242] 可用的含氟一元醇的代表性示例包括下列化合物，其中R_f是如前所述 的氟化基团。

[0243]

$R_fSO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$、	$CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$、
$CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH(CH_3)CH_2OH$、	$CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH_2CH(CH_3)OH$、
$C_3F_7CH_2OH$、	$R_fSO_2N(H)(CH_2)_2OH$、

$R_fSO_2N(CH_3)(CH_2)_4OH$、	$C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_4OH$
$C_6F_{13}SO_2N(CH_3)(CH_2)_4OH$、	$R_fSO_2N(CH_3)(CH_2)_{11}OH$、
$R_fSO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$、	$CF_3(CF_2)_3SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$、
$C_6F_{13}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$	$R_fSO_2N(C_2H_5)(CH_2)_6OH$、
$C_3F_7CONHCH_2CH_2OH$、	$R_fSO_2N(C_3H_7)CH_2OCH_2CH_2CH_2OH$、
$R_fSO_2N(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_2OH$、	$R_fSO_2N(C_4H_9)(CH_2)_4OH$、
$R_fSO_2N(C_4H_9)CH_2CH_2OH$、	

[0244] 其他含氟一元醇在US 6586522中有所描述;这些专利以引用方式并入 本文。

[0245] 在一些实施方案中,可用于制备含氟化合物材料的单官能氟代脂族醇 包括美国专利2,803,656(Ahlbrecht等人)中所述的N-链烷醇全氟代烷基磺 酰胺,其具有通式R_f $SO_2N(R)R_1$ CH_2OH,其中R_f为具有3至6个、优选 4个碳原子的全氟代烷基基团,R_1为具有1至12个碳原子的亚烷基,R为 氢原子或含有1至4个碳原子的烷基,优选地为甲基。在一些实施方案中,R_1为具有不超过8、7、6、5、4、3或2个碳原子的亚烷基。这些单官 能醇可以通过卤代醇的乙酸酯与相应的全氟代烷基磺酰胺的钠盐或钾盐的 反应制备。

[0246] 在一些实施方案中,含氟化合物具有下式之一

[0247] $C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_kOC(O)-A-C(O)O(CH_2)_kN(CH_3)SO_2C_4F_9$ (IVa)

[0248] 或

[0249] $C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_kOC(O)-A$ (IVb)

[0250] 其中k和A与先前所述相同。

[0251] 在另一个实施方案中,含氟化合物材料包括如US 6753380中所述的酯 化合物或低聚物;这些专利以引用方式并入本文。酯化合物和低聚物可由 下式表示:

[0252] $R_fQO-[C(O)R^1C(O)OR^2O]_n[C(O)R^1C(O)]m-OQRf$ (V)

[0253] 当RfQO-衍生自氟化醇时,$-OR^2O-$衍生自氟化多元醇,并且$-C(O)R^1C(O)-$ 衍生自二羧酸;

[0254] $R_fQC(O)-[OR^2OC(O)R^1C(O)]_n[OR^2O]_m-(O)CQR_f$ (VI)

[0255] 当RfQC(O)-衍生自氟化酸时,$-C(O)R^1C(O)-$衍生自二羧酸,$-OR^2O-$衍生自 氟化多元醇;或

[0256] 其中在每个式V至VI中;

[0257] n是选自数字1、2、3、4、5、6、7、8、9或10的数字或范围;

[0258] m为1;

[0259] 如前所述,Rf是氟化基团;

[0260] Q为二价连接基团;

[0261] R^1为多价(例如,二价)烃部分;以及

[0262] R^2是具有悬垂氟化基团R_f,诸如全氟代烷基基团、全氟杂烷基基团或它们 的混合物的二价有机基团。

[0263] R^1可以是直链、支链或环状烃或它们的组合。典型的R^1部分包括具有 4至50个碳原子的亚烷基、烯基、亚芳基和亚芳烷基。在一些实施方案 中,R^1优选地为饱和烃部分或换句话讲平均具有至少4、6、8、10、12、 14、16或18个碳原子的亚烷基基团(即当n为2或3)或烷基(即当n为 1)。在一些实施方案中,亚烷基基团或烷基平均具有不超过45、40、35、 30、25或

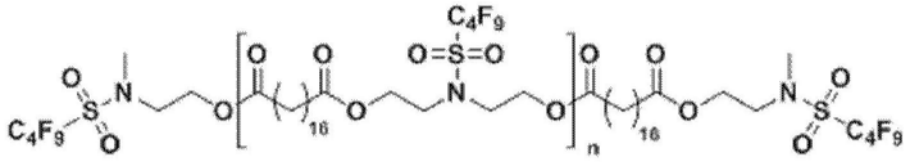
20个碳原子。在典型的实施方案中，R^1是二羧酸或二醇的烃部 分。在另一个实施方案中，烃部分还可包括一个或多个杂原子或其他取代 基。

[0264] 应当理解，可表示除单一化合物之外的符合通式的化合物与低聚物的 混合物。就混合物而言，m和n的平均值为非整数值。该化合物和低聚物 的混合物可包括其他化合物和低聚物的小浓度(例如，小于化合物或低聚 物的5、4、3、2或1重量％)。例如，该混合物可包括其中m为0并且单 元n的端氧原子与氢键合使得该单元以羟基或酸根封端的物质。

[0265] Q通常为先前所述的有机二价连接基团L。

[0266] 如式V所示，R^1通常为多酰基化合物的残基；而R^2通常为多元醇的残 基。在该实施方案中，含氟酯低聚物通常包括一种或多种氟化多元醇(诸 如FBSEE-$C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)_2$)、一种或多种多酰基化合物(例如，二羧 酸)和一种或多种单官能含氟化合物(诸如MeFBSE-$C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$)的缩合反应产物。

[0267] 根据式V的一种代表性化合物如下所示：

[0268] 

[0269] 其中n在1至10的范围内。

[0270] 其他代表性的化合物在美国专利US6753380中有所描述。

[0271] 适用于制备平均羟基官能团大于1(优选地为约2至3；最优选地为约 2，最优选地为二醇)的含氟酯化合物多元醇的多元醇。羟基基团可以为伯 羟基基团或仲羟基基团，且伯羟基基团由于其较大的反应性而为优选的。

[0272] 合适的氟化多元醇的代表性示例包括$R_fSO_2N(CH_2CH_2OH)_2$诸如N-双 (2-羟乙基)全氟丁基磺酰胺；$R_fOC_6H_4SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$； $R_fSO_2N(R)CH_2CH(OH)CH_2OH$诸如$C_6F_{13}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH(OH)CH_2OH$； $R_fCH_2CON(CH_2CH_2OH)_2$；$R_fCON(CH_2CH_2OH)_2$； $CF_3CF_2(OCF_2CF_2)_3OCF_2CON(CH3)CH2CH(OH)CH2OH$； $R_fOCH_2CH(OH)CH_2OH$诸如$C_4F_9OCH_2CH(OH)CH_2OH$； $R_fCH_2CH_2SC_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$；$R_fCH_2CH_2SC_3H_6CH(CH_2OH)_2$； $R_fCH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2OH$；$R_fCH_2CH_2SCH(CH_2OH)CH_2CH_2OH$；$R_fCH_2CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2OH$诸如$C_5F_{11}(CH2)_3SCH_2CH(OH)CH_2OH$；$R_fCH_2CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$诸如$C_5F_{11}(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2OH$； $R_fCH_2CH_2CH_2OC_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2OH$； $R_fCH_2CH(CH_3)OCH_2CH(OH)CH_2OH$；$R_f(CH_2)_4SC_3H_6CH(CH_2OH)CH_2OH$； $R_f(CH_2)_4SCH_2CH(CH_2OH)_2$；$R_f(CH_2)_4SC_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$； $R_fCH_2CH(C_4H_9)SCH_2CH(OH)CH_2OH$；$R_fCH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$； $R_fCH2CH(OH)CH_2SCH_2CH_2OH$；$R_fCH_2CH(OH)CH_2SCH_2CH_2OH$； $R_fCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH_2OH$；$R_fCH_2CH(OH)CH_2OH$；$((CF_3)_2CFO(CF_2)_2(CH_2)_2SCH_2)_2C(CH_2OH)_2$；1,4-双(1-羟基-1,1-二氢全氟乙 氧基乙氧基)全氟正丁烷($HOCH_2CF_2OC_2F_4O(CF_2)_4OC_2F_4OCF_2CH_2OH$)；1,4- 双(1-羟基-1,1-二氢全氟丙氧基)全氟正丁烷 ($HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH$)；由氟化氧杂环丁烷的开环聚合反 应制备的氟化氧杂环丁烷多元醇，例如Poly-3-Fox™(可得自Omnova Solutions，Inc.(Akron Ohio))；通过氟化有机基团取代的环氧化物与含有至 少两个羟基基团的化合物的开环加成聚合制备的聚醚醇，如美国No. 4,508,916(Newell等人)中所述；以及全氟聚醚二醇，诸如Fomblin™ ZDOL($HOCH_2CF_2O(CF_2O)_{8-12}(CF_2CF_2O)_{8-12}CF_2CH_2OH$，可购自奥塞蒙特公 司)；其中$R_f$是如前所述的氟化基团，诸如全氟代烷基基团。

[0273] 优选的氟化多元醇包括N-双(2-羟乙基)全氟丁基磺酰胺;由氟化氧杂 环丁烷的开环聚合反应制备的氟化氧杂环丁烷多元醇,例如Poly-3-Fox™ (可得自Omnova Solutions,Inc.(Akron Ohio));通过氟化有机基团取代的 环氧化物与含有至少两个羟基基团的化合物的开环加成聚合制备的聚醚 醇,如美国No.4,508,916(Newell等人)中所述;全氟聚醚二醇,诸如 Fomblin™ZDOL($HOCH_2CF_2O(CF_2O)_{8-12}(CF_2CF_2O)_{8-12}CF_2CH_2OH$,可购自 奥塞蒙特公司);1,4-双(1-羟基-1,1-二氢全氟乙氧基乙氧基)全氟正丁烷 ($HOCH_2CF_2OC_2F_4O(CF_2)_4OC_2F_4OCF_2CH_2OH$);以及1,4-双(1-羟基-1,1-二氢 全氟丙氧基)全氟正丁烷($HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH$)。

[0274] 由至少一个氟化基团组成的更优选的多元醇包括N-双(2-羟乙基)全 氟丁基磺酰胺;1,4-双(1-羟基-1,1-二氢全氟丙氧基)全氟正丁烷 ($HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH$)。

[0275] 合适的非氟化多元醇包括那些包含至少一个脂族、杂脂族、脂环族、 杂脂环族、芳香族、杂芳族、或聚合物部分的多元醇。

[0276] 非氟化多元醇包括例如亚烷基二醇,诸如1,2-乙二醇;1,2-丙二醇;3- 氯-1,2-丙二醇;1,3-丙二醇;1,3-丁二醇;1,4-丁二醇;2-甲基-1,3-丙二醇 2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇);2-乙基-1,3-丙二醇;2,2-二乙基-1,3-丙 二醇;1,5-戊二醇;2-乙基-1,3-戊二醇;2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇;3-甲基- 1,5-戊二醇;1,2-,1,5-和1,6-己二醇;2-乙基-1,6-己二醇;双(羟甲基)环己 烷;1,8-辛二醇;二环辛二醇;1,10-癸二醇;三环癸二醇;降莰二醇;以及 1,18-二羟基十八烷。

[0277] R^1通常为多酰基化合物的残基。多酰基化合物通常是羧酸或其衍生 物。合适的二羧酸包括提供如前所述R^1基团的己二酸、辛二酸、壬二酸、 十二烷二酸、十八烷二酸、二十烷二酸等。

[0278] 可用的含氟单官能化合物包括由下式II表示的化合物:

[0279] R_f-Q' (VII)

[0280] 其中:

[0281] R_f是如前所述的氟化基团,优选地为氟代烷基或(例如,C4)全氟代烷基 基团;以及

[0282] Q'为包含可与端部酰基(多酰基化合物中)或羟基(多元醇中)反应的官 能团的部分。

[0283] 应当理解,化合物R_fQ'与多元醇或酰基化合物反应以提供末端部分 R_fQ-。

[0284] 如前所述,R_fQ'通常包括含氟一元醇。在先前引用的US 6753380中也 描述了各种含氟一元醇。

[0285] 含氟单官能化合物RfQ′可包括含氟一元羧酸或其衍生物。在先前引用 的US 6753380中描述了各种含氟一元羧酸。

[0286] 如果需要,可以使用(例如,低浓度的)非氟化单官能化合物,诸如 一元醇或一元羧酸。

[0287] 在另一个实施方案中,含氟化合物材料包括如US 6803109中所述的聚 氨基甲酸酯化合物或低聚物。聚氨基甲酸酯化合物和低聚物可由下式表 示:

[0288] R_fQO-C(O)NHR^1NHC(O)-OQRf (VIII)

[0289] 当R_fQO-衍生自氟化醇并且-C(O)NHR^1NHC(O)-衍生自二异氰酸酯时;或

[0290] $R_fQO-[C(O)NHR^1NHC(O)OR^2O]_n[C(O)NHR^1NHC(O)]m-OQRf$ (IX)

[0291] 当R_fQO-衍生自氟化醇时，$-OR^2O-$衍生自氟化多元醇，并且$-C(O)NHR^1NHC(O)-$衍生自二异氰酸酯；

[0292] 其中，在式VIII和式IX中：

[0293] n是选自数字1、2、3、4、5、6、7、8、9或10的数字或范围；

[0294] m为1；

[0295] 如前所述，Rf是氟化基团；

[0296] Q为先前所述的二价连接基团；以及

[0297] R^1和R^2如先前所述。

[0298] 应当理解，可表示除单一化合物之外的符合通式的化合物与低聚物的 混合物。就混合物而言，m和n的平均值为非整数值。该化合物和低聚物 的混合物可包括其他化合物和低聚物的小浓度(例如，小于化合物或低聚 物的5、4、3、2或1重量％)。例如，该混合物可包括其中m为0并且单 元n的端氧原子与氢键合使得该单元以羟基封端的物质。

[0299] 代表性的化合物在US6803109中有所描述；这些专利以引用方式并入 本文。

[0300] 如式IX所示，含氟聚氨基甲酸酯低聚物通常包括一种或多种氟化多元 醇(诸如$FBSEE-C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)_2$、一种或多种多异氰酸酯化合物和一 种或多种单官能含氟化合物(诸如$MeFBSE-C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$)) 的缩合反应产物。

[0301] 在另一个实施方案中，含氟多元醇可利用二异氰酸酯扩链，然二异氰 酸酯与包括R^1的多元醇反应。在该实施方案中，低聚物具有下式：

[0302] $R_fQO-[C(O)NHZR^2ZNHC(O)OR^1O]_n[C(O)NHZR^2ZNHC(O)]m-OQRf$ (X)

[0303] 其中n、m、Rf、R^1以及R^2与先前所述相同；

[0304] $-C(O)NHZR^2ZNHC(O)-$为扩链含氟多元醇的残基并且Z是二异氰酸酯的残 基，诸如C4-C6烃(例如，亚烷基)。

[0305] 用于制备聚氨基甲酸酯化合物和低聚物的有用的氟化多元醇与前述相 同。

[0306] 各种多异氰酸酯化合物可用于制备聚氨基甲酸酯化合物和低聚物。多 异氰酸酯化合物通常包括附接到可包括多价脂族、脂环族或芳族部分(R^1)的 多价有机基团的异氰酸酯自由基；或附接到缩二脲、异氰脲酸酯或脲二酮 或它们的混合物的多价脂族、脂环族或芳族部分。优选的多官能异氰酸酯 化合物包含平均两个异氰酸酯(-NCO)基。包含两个--NCO基的化合物优选 地由附接--NCO基的二价脂族、脂环族、芳脂族或芳族基团组成。直链脂 族二价基团是优选的。

[0307] 合适的多异氰酸酯化合物的代表性示例包括异氰酸酯官能衍生物。衍 生物的示例包括例如异氰酸酯化合物的脲、缩二脲、二聚物和三聚物(诸 如脲二酮和异氰脲酸酯树脂)，以及它们的混合物。任何合适的有机多异 氰酸酯，诸如脂族、脂环族、芳脂族或芳族多异氰酸酯，可以单独使用或者 以两种或更多种有机多异氰酸酯的混合物使用。脂族多异氰酸酯化合物通 常提供比芳族化合物更好的光稳定性。另一方面，与脂族多异氰酸酯化合物相比，芳族多异氰酸酯化合物通常更经济，并且与多元醇的反应性更 高。合适的芳族多异氰酸酯化合物包括例如2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,6- 甲苯二异氰酸酯、TDI与三羟甲基丙烷的加合物(以Desmodur™ CB购自宾 夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation,Pittsburgh,PA))、TDI的 异氰脲酸酯三聚物(以Desmodur™ IL购自宾夕法尼

亚州匹兹堡的拜耳公司 (Bayer Corporation,Pittsburgh,PA))、二苯基甲烷4,4′-二异氰酸酯(MDI)、 二苯基甲烷2,4′-二异氰酸酯、1,5-二异氰酸根萘、1,4-亚苯基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1-甲氧基-2,4-亚苯基二异氰酸酯、1-氯苯基-2,4-二 异氰酸酯以及它们的混合物。

[0308] 可用的脂环族多异氰酸酯化合物的示例包括二环己基甲烷二异氰酸酯 (H_{12}MDI,以Desmodur™商购自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation,Pittsburgh,PA))、4,4′-异丙基-双(环己基异氰酸酯)、异佛 尔酮二异氰酸酯(IPDI)、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷1,3-二异氰酸酯、 环己烷1,4-二异氰酸酯(CHDI)、1,4-环己烷双(亚甲基异氰酸酯)(BDI)、 二聚酸二异氰酸酯(得自拜耳公司(Bayer))、1,3-双(异氰酸根甲基)环己烷(H_6XDI)、3-异氰酸根甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯以及它们的混合 物。

[0309] 可用的脂族多官能异氰酸酯化合物的示例包括例如四亚甲基1,4-二异 氰酸酯、六亚甲基1,4-二异氰酸酯、六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)、亚辛 基1,8-二异氰酸酯、1,12-二异氰酸根合十二烷、2,2,4-三甲基-六亚甲基二异 氰酸酯(TMDI)、2-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯、二聚二异氰酸酯、六亚 甲基二异氰酸酯的脲、六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)的缩二脲 (Desmodur™N-100和N-3200,得自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation,Pittsburgh,PA))、HDI的异氰脲酸酯(以Desmodur™N-3300 和Desmodur™N-3600得自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation,Pittsburgh,PA))、HDI的异氰脲酸酯和HDI的脲二酮的共混物 (以Desmodur™ N-3400购自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation,Pittsburgh,PA))以及它们的混合物。

[0310] 可用的芳脂族多异氰酸酯的示例包括例如间四甲基亚二甲苯基二异氰 酸酯(m-TMXDI)、对四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(p-TMXDI)、1,4-亚二甲 苯基二异氰酸酯(XDI)、1,3-亚二甲苯基二异氰酸酯、对(1-异氰酸根合乙 基)苯基异氰酸酯、间(3-异氰酸根合丁基)苯基异氰酸酯、4-(2-异氰酸 根合环己基-甲基)苯基异氰酸酯以及它们的混合物。

[0311] 优选的多异氰酸酯包括四亚甲基1,4-二异氰酸酯、六亚甲基1,4-二异氰 酸酯、六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)、八亚甲基1,8-二异氰酸酯、1,12-二 异氰酸根合十二烷等,以及它们的混合物。

[0312] 可用的含氟单官能化合物包括由下式表示的化合物:

[0313] R_f-Q” (XI)

[0314] 其中:

[0315] R_f是如前所述的氟化基团,优选地为氟代烷基或(例如,C4)全氟代烷基 基团;以及

[0316] Q”为包括对异氰酸酯末端或羟基具有反应性的官能团的部分。

[0317] 应当理解,化合物R_fQ”反应以提供末端部分R_fQ-。有用的反应性官 能团Q”的示例在先前引用的US 6803109中有所描述。

[0318] R_fQ”通常包括如前所述的含氟一元醇。在先前引用的US 6803109中 也描述了各种含氟一元醇。

[0319] 如果需要,可以使用(例如,低浓度的)非氟化单官能化合物,诸如 一元醇或一元羧酸。

[0320] 式V、VI、IX和X的材料可被表征为包括末端氟化(例如C4全氟代 烷基)基团和悬垂

氟化(例如C4全氟代烷基)基团的氟化低聚物或聚合 物。式IV、V、VI、VIII、IX和X的材料通常还包括平均具有至少8、 10、12、14、16、18或20个碳原子的连续亚烷基(在式IV的情况下为烷 基)基团。

[0321] 氟化低聚物可具有至少1500或2000克/摩尔的分子量(Mn)。如通过使 用聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法测量的那样,氟化低聚物通常具有不大 于10,000、9000、8000或7000克/摩尔的分子量(Mn)。氟化聚合物通常具 有大于10,000、15,000或20000克/摩尔的分子量(Mn)。在一些实施方案 中,氟化聚合物的分子量不大于50000、40,000或30,000克/摩尔,如通过 使用聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法测量的那样。

[0322] 在一些实施方案中,拒液表面或涂层包括含氟化合物(例如式IV或 VIII至X的化合物)和含氟低聚物(例如式I、II、V和VI的低聚物)。含 氟化合物与含氟低聚物的重量比可以在1:10至10:1的范围内。在一些实施 方案中,重量比在1:4至4:1的范围内。在其他实施方案中,重量比在1:3 至3:1的范围内。在更具体的实施方案中,重量比在1:2至2:1的范围内。

[0323] 在一些典型的实施方案中,含氟化合物材料包括少于2%的具有多于6 个碳原子的氟化基团。此外,含氟化合物材料通常包括少于25%的具有大 于4个碳原子的氟化基团。在有利的实施方案中,如前所述的含氟化合物 材料不含具有至少8个碳原子的氟化(例如氟代烷基)基团R_f。在一些实 施方案中,含氟化合物材料不含具有至少5、6或7个碳原子的氟化(例如 氟代烷基)基团R_f。在一些实施方案中,拒液表面或拒液涂层不含具有至 少8个碳原子的氟化(例如氟代烷基)基团R_f。在一些实施方案中,拒液 表面或拒液涂层不含具有至少5、6或7个碳原子的氟化(例如氟代烷基) 基团R_f。

[0324] 根据本文所述的式的含氟化合物不是具有化学式$[RSiO_{3/2}]_n$的氟代烷基 倍半硅氧烷材料,其中R包含氟代烷基或其他氟化有机基团。根据本文所 述的式的含氟化合物也不是(例如,乙烯基封端的)聚二甲基硅氧烷。在 典型的实施方案中,含氟化合物材料不含有机硅原子以及硅氧烷键。

[0325] 在一些实施方案中,含氟化合物材料(例如,添加剂)具有至少25重 量%的氟含量。在一些实施方案中,含氟化合物材料的氟含量为至少26重 量%、27重量%、28重量%、29重量%、30重量%、31重量%、32重 量%、33重量%、34重量%、35重量%、36重量%或37重量%,并且通常 不大于58重量%、57重量%、56重量%、55重量%、54重量%、53重 量%、52重量%、51重量%或50重量%。

[0326] 在其他实施方案中,(例如,油漆)拒液表面包含硅氧烷(例如, PDMS)材料。在一些实施方案中,硅氧烷(例如PDMS)材料在25℃和 40°F(4.44℃)至130°F(54.4℃)的温度范围内是固体而不是液体(例如润滑 剂)。在典型的实施方式中,硅氧烷(例如PDMS)材料不含氟化基团并 因此不含氟原子。然而,在其他实施方案中,主要的硅氧烷(例如 PDMS)材料还可包括一个或多个氟化基团。同样,主要的含氟化合物材料 还可包括一种或多种硅氧烷(例如硅烷或硅氧烷)基团。虽然使用含氟化 合物材料或硅氧烷(例如PDMS)材料是最常见的,但可以使用这些材料 的组合。

[0327] 在一些实施方案中,如本文所述,将多量的非氟化聚合物粘合剂或可 热处理聚合物与提供所需拒斥性的足量的硅氧烷(例如PDMS)材料组 合。

[0328] 在一些实施方案中,硅氧烷材料是具有聚硅氧烷主链并且更通常为聚 二甲基硅

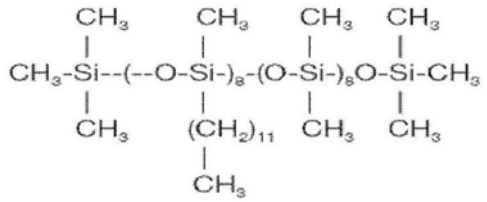
氧烷主链的化合物、低聚物或聚合物。聚硅氧烷主链还可包括其 他侧基，诸如烃(例如优选地为烷基)基团。硅氧烷材料通常不包括会导 致硅氧烷材料形成交联网络的乙烯基或其他聚合型基团。

[0329] 在一些实施方案中，硅氧烷(例如PDMS)材料(例如低聚物或聚合 物)包括至少50、55、60、65、70、75、80、85、90或95重量％的聚二甲 基硅氧烷主链。硅氧烷(例如PDMS)材料还可包括硅氧烷(例如 PDMS)材料的至少5、10、15、20、25、30或35重量％的侧长链烃(例 如优选地为烷基)。

[0330] 如GPC测量的那样，硅氧烷(例如PDMS)低聚物可具有至少1500 或2000克/摩尔的分子量(Mn)。硅氧烷低聚物通常具有不大于10,000、 9000、8000或7000克/摩尔的分子量(Mn)。硅氧烷(例如PDMS)聚合物 通常具有大于10,000、15,000或20000克/摩尔的分子量(Mn)。在一些实施 方案中，硅氧烷聚合物的分子量不大于100000、75000或50000克/摩尔。

[0331] 在一些实施方案中，硅氧烷(例如PDMS)材料包括侧长链烃(例如 优选地为烷基)基团，其中长链烃(例如优选地为烷基)基团平均具有至 少8、10、12、14、16、18或20个碳原子。在一些实施方案中，硅氧烷 (例如PDMS)材料包括侧长链烃(例如优选地为烷基)基团，其中长链 烃(例如优选地为烷基)基团平均具有大于20个碳原子，诸如至少25、 30、35或40。侧长链烃(例如优选地为烷基)基团通常平均具有不超过 75、70、65、60或50个碳原子。

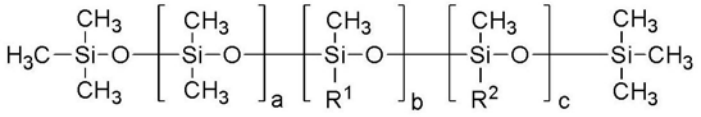
[0332] 在一些实施方案中，硅氧烷(例如，PDMS)材料可以被表征为烷基 聚二甲基硅氧烷。烷基聚二甲基硅氧烷包含平均具有至少8、10或12个碳 原子的至少一个直链、支链、环状的烷基，诸如月桂基聚二甲基硅氧烷， 如下所述：

[0333] 

[0334] 在一些实施方案中，烷基聚二甲基硅氧烷包含平均具有至少14、16或 18个碳原子的至少一个直链、支链、环状的烷基，诸如鲸蜡硅氧烷和硬脂 基聚二甲硅氧烷。

[0335] 这些材料的特征在于具有带末端烷基(C1-C4，通常为甲基)硅烷基团 和侧挂(例如，直链的)烷基的(例如，直链的)聚硅氧烷主链。

[0336] 优选的烷基二甲聚硅氧烷通常具有以下结构：

[0337] 

(VII)

[0338] 其中(a+b+c)之和在约100和1000之间，例如在约200和500之间，或者 在约300和400之间；a与(b+c)之和的比例为约99.9:0.1至80:20，或者约 99:1至85:15，或者约99:1至90:10，或者约99:1至92:8，或约98:2至 93:7，或者约98:2至94:6；R^1是具有20至50个碳原子，例如约22至46 个碳原子，或约24至40个碳原子的直链、支链或环状烷基；R^2是具有2 至16个碳原子，例如约4至16个，或约5至12个，或约6至10个，或约 8个碳原子的直链、支链或环状烷基；并且该结构是随无规、嵌段或块状的 结构。在一些实施方案中，结合R^1和R^2基团中碳的数目，a与(b+c)的 比率导致具有大于约50重量％的二甲基硅氧烷(a)单元、或在实

施方案 中，大于约60重量％的二甲基硅氧烷单元的烷基聚二甲基硅氧烷。在一些 实施方案中，c为0。在一些实施方案中，(a+b+c)的总和为约300至 400，并且a与(b+c)的总和的比率为约98∶2至94∶6。在实施方案中，烷 基聚二甲基硅氧烷为其两种或更多种种类的共混物，其中所述种类根据(a +b+c)的总和、a与(b+c)的总和的比率、c的值、或两个或更多个此类参数而异。在一些实施方案中，烷基聚二甲基硅氧烷为无规结构。在一 些实施方案中，R^1为直链烷基基团。在一些实施方案中，R^2为直链烷基基 团。

[0339] 式(XII)的烷基聚二甲基硅氧烷的特征在于具有带末端烷基(C1-C4， 通常为甲基)硅烷基团和多个侧挂(例如，直链的)烷基的(例如，直链 的)聚硅氧烷主链。

[0340] 合成聚二甲基硅氧烷的方法在本领域中是已知的。参见例如US 9,187,678、这些专利以引用方式并入本文。

[0341] 尽管烷基聚二甲基硅氧烷的结构一般优选地为线性结构，但技术人员 应当理解，合成的或购买的此类结构包含一定量(例如，少量)的支化。 使用技术人员理解的术语，此类支化被称为“T”和“Q”官能度。在本文 任何实施方案中，基本上线型的烷基聚二甲基硅氧烷结构可包含一定量的 T支化、Q支化、或二者。

[0342] 在一些实施方案中，硅氧烷(例如，烷基聚二甲基硅氧烷)材料具有 至少140或150°F至高达170、175或180°F的熔融温度(例如，通过DSC 测量的吸热峰值)。

[0343] 可使用各种有机聚合物粘结剂。虽然也可以使用氟化有机聚合物粘结 剂，但是氟化有机聚合物粘结剂通常比非氟化粘结剂贵得多。此外，非氟 化有机聚合物粘结剂可以表现出对喷雾施用系统的聚合物部件(例如，贮 存器、衬件或封盖)的更好的粘附性。

[0344] 合适的非氟化粘结剂包括例如聚苯乙烯、无规聚苯乙烯、丙烯酸 (即，聚(甲基)丙烯酸酯)、聚酯、聚氨酯(包括聚酯型热塑性聚氨酯 “TPU”)、聚烯烃(例如，聚乙烯)和聚氯乙烯。如随后将描述，可用 于对喷雾施用系统的部件(例如，贮存器、衬件或封盖)进行热加工的许 多聚合物材料可以用作(例如，有机溶剂)涂料组合物的非氟化有机聚合 物粘结剂。然而，在典型的实施方案中，非氟化有机聚合物粘结剂是与部 件的聚合物材料不同的材料。在一些实施方案中，有机聚合物粘结剂通常 与水的后退接触角小于90度，80度或70度。因此，该粘结剂材料通常不 是硅氧烷(例如，PDMS)材料。

[0345] 在一些实施方案中，(例如，非氟化)有机聚合物粘结剂是具有相对 高分子量的薄膜级树脂。薄膜级树脂可以更耐用并且更难溶于可存在于被 拒斥的液体(例如，油漆)中的有机溶剂中。在其他实施方案中，(例 如，非氟化)有机聚合物粘结剂可以是较低分子量的成膜树脂。成膜树脂 可以更柔顺并且不太可能影响液体(例如，油漆)贮存器或衬件的可收缩 性。粘度和熔体流动指数表示分子量。也可以使用(例如，非氟化)有机 聚合物粘结剂的混合物。

[0346] 在一些实施方案中，薄膜级(例如，非氟化)有机聚合物粘结剂的熔 体流动指数通常为在200℃/5kg下至少1、1.5、2、2.5、3、4或5g/10min， 以及在200℃/5kg下最多20、25或30g/10min。熔体流动指数可以根据 ASTM D-1238测定。(例如，非氟化)有机聚合物粘结剂的拉伸强度通常 为至少40、45、50、55或60MPa。此外，(例如，非氟化)有机聚合物粘 结剂可具有小于10％或5％的低断裂伸长率。拉伸和伸长性能可以根据 ASTM D-638测量。

[0347] 在其他实施方案中，(例如，非氟化)有机聚合物粘结剂具有比薄膜 级聚合物更低的分子量和更低的拉伸强度。在一个实施方案中，(例如， 非氟化)有机聚合物粘结剂在

400°F(204℃)下的熔体粘度(如根据 ASTM D-1084-88测得)在约50,000至100,000cps的范围内。在另一个实 施方案中,(例如,非氟化)有机聚合物粘结剂的分子量(Mw)通常为至少约1000、2000、3000、4000或5000g/mol,最高10,000、25,000、50,000、 75,000、100,000、200,000、300,000、400,000或500,000克/摩尔。在一些 实施方案中,(例如,非氟化)有机聚合物粘结剂的拉伸强度在至少5、10 或15MPa到最高25、30或35MPa的范围内。在其他实施方案中,(例 如,非氟化)有机聚合物粘结剂的拉伸强度在至少40、45或50MPa到最高 75或100MPa的范围内。在一些实施方案中,(例如,非氟化)有机聚合 物粘结剂的断裂伸长率在最高25%、50%、100%、200%、300%、400%、 500%、600%、700%、800%、900%或1000%或更高的范围内。在一些实施 方案中,(例如,非氟化)有机聚合物粘结剂的肖氏硬度A在至少50、 60、70或80到最高100的范围内。

[0348] 在一些实施方案中,(例如,非氟化)有机聚合物粘合剂被选择为使 得其在涂布的基底或制品的使用温度下是柔顺的。

[0349] 在该实施方案中,(例如,非氟化)有机聚合物粘合剂具有可通过 DSC测量的小于0℃或32°F的玻璃化转变温度(Tg)。在一些实施方案中, (例如,非氟化)有机聚合物粘合剂具有小于20°F、10°F、0°F、-10°F、- 20°F、-30°F、-40°F,-50°F,-60°F,-70°F或-80°F的玻璃化转变温度(Tg)。 在一些实施方案中,(例如,非氟化)有机聚合物粘合剂具有至少-130℃的Tg。选择(例如,非氟化)有机聚合物粘合剂可以有助于拒液表面的耐 久性。

[0350] 在典型的实施方案中,非氟化有机聚合物粘结剂不与含氟化合物材料 形成化学(例如,共价)键,因为这可能会阻碍含氟化合物材料(例如, 化合物)迁移到最外表面层。同样地,非氟化有机聚合物粘结剂通常不与 硅氧烷(例如,PDMS)材料形成化学键,因为这可能会阻碍硅氧烷(例 如,PDMS)材料迁移到最外表面层。

[0351] 在一些实施方案中,(例如,非氟化)有机聚合物粘结剂是不可固化 的,例如在醇酸树脂的情况下。醇酸树脂是通过添加脂肪酸和其他组分而 改性的聚酯。它衍生自多元醇和二羧酸或羧酸酐。醇酸树脂是大多数商业 “油基”油漆和涂料的最常见树脂或“粘结剂”。

[0352] 在一些实施方案中,非氟化聚合物粘结剂的选择可影响提供所需拒液 (例如,油漆)性能的含氟化合物材料和/或硅氧烷(例如,PDMS)的浓 度。例如,当粘结剂是分子量为800-5000kg/mol的无规聚苯乙烯时,据发 现含氟化合物材料的浓度超过2.5重量%,以获得所需的拒液(例如,油 漆)性能。因此,对于一些非氟化聚合物粘结剂,含氟化合物材料的浓度 可以为含氟化合物材料和(例如,非氟化)聚合物粘结剂的总量的至少3 重量%、3.5重量%、4重量%或5重量%。

[0353] 包含含氟化合物材料和非氟化有机聚合物粘结剂的含氟聚合物或组合 物可以溶解、悬浮或分散在各种有机溶剂中以形成涂料组合物,所述涂料 组合物适合用于将组合物涂覆到喷雾施用系统的基底或部件上。同样,包 含硅氧烷(例如,PDMS)材料和非氟化有机聚合物粘结剂的硅氧烷聚合物 或组合物可以溶解、悬浮或分散在各种有机溶剂中以形成涂料组合物,所 述涂料组合物适合用于将组合物涂覆到喷雾施用系统的基底或部件上。基于涂料组合物的重量计,有机涂料组合物通常包含至少约85%、86%、 87%、88%、89%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、 98%、99%或更多的有机溶剂。基于涂料组合物的总重量计,涂料组合物通 常包含至少约0.01%、0.1%、0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、 8%、9%、10%、15%或更多固含量的含氟聚合物或(例如,非氟化)有机 聚

合物粘结剂和含氟化合物和/或硅氧烷(例如,PDMS)。然而,涂料组 合物可以作为具有甚至更高固含量(例如,20重量%、30重量%、40重 量%或50重量%的固含量)的浓缩物提供。合适的溶剂包括例如醇、酯、 二醇醚、酰胺、酮、烃、氯代烃、氢氟烃、氢氟醚、氯烃以及它们的混合 物。在一些实施方案中,涂料组合物是包含至少50重量%或更多的水和有 机共溶剂的水性悬浮液、乳液或溶液。

[0354] 涂料组合物可包含一种或多种添加剂,只要其含量不会减损拒液(例 如,油漆)性能即可。

[0355] 可通过诸如喷涂、填充、浸涂、辊涂、刷涂或抽空(任选地随后干燥 经处理的基底以去除任何剩余的水或有机溶剂)的标准方法将涂料组合物 施加到基底或部件上。基底可以是片材制品的形式,其随后可以热成型为 液体(例如,油漆)贮存器、衬件或封盖。当涂布适当尺寸的平坦基底 时,可以使用刮涂或刮棒涂布来确保基底的均匀涂层。

[0356] 有机涂料组合物的含水量优选小于1000、500、250、100、50ppm。在 一些实施方案中,将涂料组合物在低的相对湿度(例如,小于40%、30% 或20%)于25℃下施加到基底上。

[0357] 可以足以实现所需拒斥性能的量施加涂料组合物。在薄至250、300、 350、400、450或500nm到最多1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5或5微米 的范围内的涂层可以提供所需的拒斥性。然而,也可使用较厚的涂层(例 如,最多约10、15、20微米或更大)。可通过将包含相对高浓度的固体的 涂料组合物的单一较厚层施加到基底上以获得较厚的涂层。较厚的涂层也可以通过将连续层施加到基底上来获得。

[0358] 在另一个实施方案中,含氟化合物和/或硅氧烷(例如,PDMS)材料 可以与可热加工(例如,热塑性)聚合物混合,然后熔融加工成表面层、 基底或部件,例如拒液(例如,油漆)贮存器、衬件或封盖。在该实施方 案中,含氟化合物材料通常迁移到表面上,形成相对于含氟化合物材料和 可热加工聚合物的总量具有高浓度的含氟化合物材料的表面层。此外,硅 氧烷(例如,PDMS)材料通常迁移到表面上,形成相对于硅氧烷材料和可 热加工聚合物的总量具有高浓度的硅氧烷材料的表面层。

[0359] 在典型的实施方案中,含氟化合物材料和/或硅氧烷(例如,PDMS) 材料的量为至少约0.05重量%、0.1重量%、0.25重量%、0.5重量%、1.5 重量%、2.0重量%或2.5重量%,在一些实施方案中,至少约3.0重量%、 3.5重量%、4.0重量%、4.5重量%或5重量%。含氟化合物或硅氧烷材料的 量通常不大于含氟化合物材料和/或硅氧烷(例如,PDMS)材料(熔体添 加剂)和可热加工聚合物的总和的25重量%、20重量%、15重量%或10重 量%。

[0360] 为了通过熔融加工形成聚合物共混物,含氟化合物材料或硅氧烷材料 可以例如与丸状、粒状、粉末状或其他形式的可热加工聚合物混合,然后 通过已知方法例如模制或熔融挤出进行熔融加工。可将含氟化合物材料与 聚合物直接混合或可将其以聚合物中的含氟化合物材料的“母料”(浓缩 物)形式与聚合物混合。同样,可将硅氧烷(例如,PDMS)材料与可热加 工聚合物直接混合或可将其以聚合物中的硅氧烷(例如,PDMS)材料的 “母料”(浓缩物)形式与聚合物混合。如果需要,可将含氟化合物材料 和/或硅氧烷(例如,PDMS)材料的有机溶液与粉末状或丸状聚合物进行 混合,随后进行干燥(以去除溶剂),然后进行熔融加工。或者,可将含 氟化合物和/或硅氧烷(例如,PDMS)组合物加入到聚合物熔体中以形成 混合物或注入熔融聚合物流中,以在即将挤出或模制成制品之前形成共混 物。

[0361] 在一些实施方案中，可熔融加工的(例如，热塑性)聚合物是聚烯 烃、聚酯、聚酰胺、聚氨酯或聚丙烯酸酯。热塑性聚合物优选地为聚烯 烃、一种或多种聚烯烃的混合物或共混物、聚烯烃共聚物、聚烯烃共聚物 的混合物、或至少一种聚烯烃和至少一种聚烯烃共聚物的混合物。

[0362] 热塑性聚合物更优选地为聚烯烃聚合物或共聚物，其中聚合物单元或 共聚物单元是乙烯、丙烯、丁烯或它们的混合物。因此，聚烯烃优选地为 聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯或它们的共混物或共聚物。其他聚烯烃包括聚-α- 烯烃、以及它们的共聚物，包括低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、超高密度聚乙烯 (UHDPE)、和聚乙烯-聚丙烯共聚物，以及具有非烯烃内容物(即，衍生 自非烯烃单体的内容物)的聚烯烃共聚物。在一些实施例中所采用的聚烯 烃聚合物的非烯烃内容物未具体限制，但包括例如1重量％-5重量％的丙烯 酸、或甲基丙烯酸官能团，包括钠、锌、或钙盐的酸官能团；1重量％-5重 量％的酸酐官能团诸如马来酸酐，或对应开环羧酸酯官能团等等。在一些 实施方案中，以各种比率将包含非聚烯烃内容物的聚烯烃的共混物与聚烯 烃共混，以便提供目标水平的非烯烃内容物。

[0363] 在一个实施方案中，热塑性聚合物是熔点在90℃-140℃范围内的聚乙 烯，例如可以商品名“MarFlex 1122聚乙烯”得自雪佛龙菲利浦化学公司 (Chevron Phillips)。

[0364] 含氟化合物和/或硅氧烷熔体添加剂在室温(例如，25℃)和喷雾施用 系统部件的使用温度下通常为固体，该使用温度通常在40°F至120°F的范 围内。选择含氟化合物材料和/或硅氧烷(例如，PDMS)材料和可热加工 聚合物，使得含氟化合物材料和/或硅氧烷材料通常在混合物的熔融加工温 度下熔融。在一些实施方案中，含氟化合物材料和/或硅氧烷材料具有不大 于200、190、180、170或160℃的熔融温度。

[0365] 可采用挤出形成聚合物膜。在膜应用中，在成膜聚合物由一个或多个 旋转螺杆输送通过挤出机时同时将其熔融和混合，然后例如通过狭槽或平 模挤出，其中膜通过本领域技术人员已知的各种技术淬火。膜任选地在淬 火之前通过在高温下牵伸或拉伸膜来进行取向。

[0366] 通过将熔融聚合物从如上所述的熔体挤出机挤压或注射到使聚合物固 化的模具中来生产模制制品。典型的熔融成型技术包括注射成型、吹塑成 型、压缩成型和挤出，并且是本领域技术人员众所周知的。然后将模制制 品从模具中取出并任选地进行热处理以实现聚合物添加剂向制品表面的迁 移。

[0367] 熔融加工之后，可进行退火步骤以增强拒斥特性的形成。退火步骤通 常在低于或高于聚合物熔融温度的温度下进行足够长的时间。退火步骤可 以是任选的。

[0368] TFE共聚物还可以在高于含氟聚合物的熔点的温度下热加工成喷雾施 用系统的部件，例如拒液(例如，油漆)贮存器、衬件或封盖。

[0369] 拒液表面层(例如，浸渍有润滑剂的多孔层)以及本文所述的其他 (例如，固体)拒液(例如，油漆)材料可以在多种有机或无机部件上提 供。

[0370] 在一些实施方案中，不同的部件用不同的固体材料涂覆。在其他实施 方案中，部件的一部分的表面可包含一种类型的固体拒液(例如，油漆) 材料，而另一个表面部分可包含不同类型的固体材料。同样，部件的一部 分的表面可包含一种类型的固体拒液(例如，油漆)材料，而另一个表面 部分可包含浸渍到多孔层的孔中的润滑剂。

[0371] 在典型的实施方案中，喷雾施用系统的通常与液体(例如，油漆)接 触的部件(例如，贮存器、衬件或封盖)的整个表面包括如本文所述的拒 液(例如，油漆)表面。在其他实施方案中，喷雾施用系统的通常与液体 (例如，油漆)接触的部件(例如，贮存器、衬件或封盖)的仅一部分包 括如本文所述的拒液(例如，油漆)表面。相对于缺少拒液(例如，油 漆)表面的部件，后一个实施方案仍然是有益的。

[0372] 适用于部件的聚合物材料包括但不限于聚酯(例如，聚对苯二甲酸乙 二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯)、聚碳酸酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)共聚物、聚(甲基)丙烯酸酯(例如，聚甲基丙烯酸甲酯、或多种(甲基) 丙烯酸酯的共聚物)、聚苯乙烯、聚砜、聚醚砜、环氧聚合物(例如，均 聚物或与聚二胺或聚硫醇的环氧加成聚合物)、聚烯烃(例如，聚乙烯及 其共聚物或聚丙烯及其共聚物)、聚氯乙烯、聚氨酯、氟化聚合物、纤维 素材料、它们的衍生物等等。

[0373] 在一些实施方案中，当需要增加的透射率时，聚合物部件可以是透明 的。术语“透明的”意指透射可见光区(400至700纳米范围内的波长)入 射光的至少85％、至少90％或至少95％。透明部件可以是有色的或无色 的。

[0374] 合适的无机基底包括金属和硅质材料，例如玻璃。合适的金属包括例 如纯金属、金属合金、金属氧化物和其他金属化合物。金属的示例包括但 不限于铬、铁、铝、银、金、铜、镍、锌、钴、锡、钢(例如，不锈钢或 碳钢)、黄铜、它们的氧化物、它们的合金以及它们的混合物。

[0375] 多孔层和浸渍的润滑剂以及本文所述的其他(例如，固体)材料的组 合可以使被涂覆的表面疏水。术语“疏水的”和“疏水性”是指水滴或水 性液体液滴在其上表现出至少50度、至少60度、至少70度、至少80度、 至少90度、至少95度或至少100度的前进和/或后退水接触角的表面。

[0376] 在一些实施方案中，基底或部件的拒液表面与水的前进和/或后退接触 角相对于不具有拒液(例如，油漆)表面的基底或部件可以增加至少10、 15、20、25、30、35、40度。在一些实施方案中，与水的后退接触角可以 增加至少45、50、55、60或65度。

[0377] 在一些实施方案中，表面处理和浸渍的润滑剂以及本文所述的其他 (例如，固体)材料提供表现出至少105、110或115度的与水的前进和/或 后退接触角的表面。与水的前进和/或后退接触角通常不大于135、134、 133、132、131或130度，并且在一些实施方案中，不大于129、128、 127、126、125、124、123、122、121或120度。拒液表面层与水的前进和 /或后退接触角之间的差值可以为至少5、10、15、20、25、30、35、40、 45或50度。有利地，经表面处理的疏水性润滑剂浸渍多孔表面以及本文所 述的其他(例如，固体)材料与水的前进和后退接触角之间的差值不大于 15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2或1度。随着与水的 前进和/或后退接触角之间的差值增大，从平坦表面滑动或滚动(例如，水 或油漆)液滴所需的倾斜角也会增加。普通技术人员将认识到，在测定与 水的接触角时使用去离子水。

[0378] 基底或部件的拒液(例如，油漆)表面的接触角也可以用其他液体代 替水来评价。例如，由于油漆通常包含2-正丁氧基乙醇，拒液(例如，油 漆)表面与10重量％2-正丁氧基乙醇和90重量％去离子水的溶液的接触角 也可能很重要。在一些实施方案中，与这样的2-正丁氧基乙醇溶液的前进 接触角为至少45、56、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70度，并且在一些 实施方案中，为至少75或80

度。在一些实施方案中，与这样的2-正丁氧 基乙醇溶液的后退接触角为至少40、45、50、55、60、65或70度。在一 些实施方案中，基底或部件的拒液(例如，油漆)表面与10重量%2-正丁氧基乙醇和90重量%去离子水的溶液的前进和/或后退接触角不大于100、 95、90、85、80或75度。

[0379] 在另一个实施方案中，基底或部件的拒液(例如，油漆)表面与十六 烷的接触角为至少45、46、47、48、49、50、55、60、65、70或75度。 与十六烷的前进接触角通常为至少45、50、55、60、65、70、75、80或84 度。在典型的实施方案中，与十六烷的后退或前进接触角不大于85或80 度。

[0380] 多孔层和浸渍的润滑剂以及本文所述的其他(例如，固体)材料的组 合可以用于赋予或增强各种基底的(例如，水性)液体拒斥性。

[0381] 术语“水性”是指包含至少50重量%、55重量%、60重量%、65重 量%或70重量%的水的液体介质。液体介质可包含更高含量的水，例如至 少75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97 重量%、98重量%、99重量%或100重量%的水。液体介质可以使得所述含 水液体介质形成单相的量包含水与一种或多种水溶性有机助溶剂的混合 物。水溶性有机助溶剂的示例包括例如甲醇、乙醇、异丙醇、2-甲氧基乙 醇、(2-甲氧基甲基乙氧基)丙醇、3-甲氧基丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-丁氧 基乙醇、乙二醇-单-2-乙基己基醚、四氢呋喃、2，2，4-三甲基-1，3-戊二醇单异 丁酸酯、四乙二醇二(2-乙基己酸酯)、2-乙基己基苯甲酸酯和酮或酯溶剂。 有机助溶剂的量不超过涂料组合物的总液体的50重量%。在一些实施方案 中，有机助溶剂的量不超过45重量%、40重量%、35重量%、30重量%、 25重量%、20重量%、15重量%、10重量%或5重量%的有机助溶剂。因 此，术语水性物质包括(例如，蒸馏)水以及水基溶液和分散体，例如油 漆。

[0382] 在一些实施方案中，水性(例如，油漆)“即喷即用”分散体(例 如，油漆)可包含至少5重量%、10重量%或15重量%的固体，其余为水 性液体介质。在一些实施方案中，水性(例如，油漆)“即喷即用”分散 体(例如，油漆)可包含至少20重量%、25重量%、30重量%或35重量% 的固体，其余为水性液体介质。此外，在一些实施方案中，水性(例如， 油漆)分散体可以是包含至少40重量%、45重量%、50重量%、55重 量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%或85重量% 固体的浓缩物，其余为水性液体介质。这种浓缩物通常被稀释以制备水性 (例如，油漆)“即喷即用”分散体。

[0383] 在一些实施方案中，多孔层和浸渍的润滑剂以及本文所述的其他(例 如，固体)材料可赋予一定程度的水性液体拒斥性，使得不大于40%、 35%、30%、25%、20%、15%、10%、5%或1%的拒液表面积包含水性测 试液体，例如油漆，在使用喷雾施用系统后或在将拒液表面垂直保持指定 的持续时间(例如，30秒至5分钟)之后，目测(在没有显微镜的情况 下)水性液体(例如，油漆)。

[0384] 在一些实施方案中，多孔层和浸渍的润滑剂以及本文所述的其他(例 如，固体)材料可赋予一定程度的拒液性，使得保留的水性液体(例如， 油漆)的质量不大于0.01g/cm^2、0.005g/cm^2、0.001g/cm^2或0.0005g/cm^2。

[0385] 拒油性可以根据本文所述的使用测试油漆的任何一种或组合的测试方 法来评价。据发现，各种水基汽车油漆会被本文所述的表面拒斥，例如 PPG ENVIROBASE HIGH PERFORMANCE T409、SIKKENS AUTOWAVE、SPIES HECKER PERMAHYD HI-TEC BASE COAT 480

和 GLASURIT ADJUSTING BASE93-E3。除非另外指明，否则根据本文所述 的测试方法测定油漆拒斥性的测试油漆是按照说明书混合的PPG Envirobase汽车油漆，其包含90重量％ ENVIRONBASE HIGH PERFORMANCE T409DEEP BLACK和10重量％ENVIRONBASE HIGH Performance T494PAINT THINNER，可得自美国宾夕法尼亚州匹兹堡的 PPG工业公司(PPG Industries，Pittsburgh PA)或可得自美国明尼苏达州圣保 罗的3M公司(3M，St.Paul，MN)。

[0386] 液体(例如，油漆)拒液表面优选是耐久的，使得液体(例如，油 漆)拒斥性保持足够的时间量(例如，利用(例如，一次性)液体(例 如，油漆)贮存器或衬件的正常持续时间)。在一些实施方案中，在表面 磨损测试之后(根据示例中描述的测试方法)保留液体(例如，油漆)拒 斥性。在一些实施方案中，液体(例如，油漆)拒斥性可能在一定程度上 减小，但在表面磨损测试之后保持高度拒斥性。因此，在表面磨损测试之 后，接触角或油漆拒斥性符合先前描述的标准。

[0387] 本文所述的喷雾施用系统可用于施用水性液体混合物(例如，油 漆)。

[0388] 如本文所用，术语“油漆”是指具有如前所述的水性液体介质和分散 在水性液体介质中的聚合物(例如，胶乳)粘结剂的组合物。在油漆中使 用的常用聚合物粘结剂包括丙烯酸聚合物、醇酸聚合物、氨基甲酸酯聚合 物、环氧聚合物以及它们的组合。在一些实施方案中，油漆(例如，底色 漆)可包含丙烯酸和醇酸聚合物的组合。在其他实施方案中，油漆(例 如，清漆)可包含浓度在“即喷即用”组合物的约20重量％至40重量％范 围内的六亚甲基异氰酸酯低聚物和/或环己基异氰酸酯低聚物。

[0389] 在不存在遮光颜料如二氧化钛、二氧化硅、炭黑等或其他着色剂 (即，除黑色或白色之外的颜料或染料)的情况下，该油漆可以称为“清 漆”。还包含遮光颜料但无着色颜料的油漆可以称为底漆。此外，还包含 遮光颜料和着色剂的油漆可以称为底色漆。

[0390] 而清漆通常不含遮光颜料和着色剂，底漆和底色漆通常包含至少10重 量％、15重量％、20重量％、25重量％、30重量％或更多的遮光颜料，例 如二氧化钛。底色漆还包含各种浓度的着色剂。在一些实施方案中，所述 油漆包含5重量％至25重量％的着色剂。

[0391] 液体介质可包含相对小浓度的挥发性有机溶剂。例如，水基平面建筑 油漆、水基汽车底漆和水基清漆的挥发性有机物含量通常不大于250克/ 升，在一些实施方案中不大于200克/升、150克/升、100克/升或50克/ 升。VOC含量可以更高，在至少275、300或325克/升至最多500克/升的 范围内，尤其是对于汽车底色漆而言。在一些实施方案中，VOC含量不大 于450或425克/升。被称为无VOC的油漆通常可包含5克/升或更少的挥 发性有机溶剂。如本文所用，VOC是在101.3kPa的标准大气压下测得沸点 低于或等于250℃的任何有机化合物。

[0392] 随着有色颜料浓度的增加，为了溶解和分散这种有色颜料而存在的 (例如挥发性)有机溶剂的浓度也可增加。此外，(例如挥发性)有机溶 剂也可用于降低油漆的粘度。粘度将随所选的较薄水平而变化。然而，在 一些实施方案中，“即喷型”油漆在20℃下的粘度处于50至100cps的范 围内。

[0393] 该油漆可以包括水溶性有机溶剂，诸如醇类(例如亚烷基二醇烷基 醚)。例如，油漆可以包含沸点为171℃(340°F)的2-丁氧基乙醇(乙二醇 单丁醚)；丁氧基-2-丙醇(丙二醇正丁基醚)，具有171℃(340°F)的沸 点；2-(2-丁氧基乙醇)乙醇(二甘醇单丁醚)，具有

230℃(446°F)的沸点；以及它们的组合。该油漆可包含总浓度为至少5重量%，最多至10重量%、15重量%、20重量%或25重量%的一种或多种这样的醇。

[0394] 根据环境化学家的看法，该油漆还可包含其他可表征为“豁免”的溶 剂，即不会导致形成地表臭氧(烟雾)的溶剂。代表性示例包括丙酮、乙 酸乙酯、乙酸叔丁酯(TBAc)和异丙醇。

[0395] 当本文所述的喷雾施用系统用于施加含水液体混合物(例如，油漆) 时，该方法可包括施加多于一种相同或不同油漆组合物涂层。例如，在一 个实施方案中，该方法可以包括施加底漆或密封剂的一个或多个涂层。在 另一个实施方案中，该方法可以包括施加一个或多个(例如有色的)底色 漆。在另一个实施方案中，该方法可以包括施加一个或多个清漆。该方法 可以包括施加底漆、密封剂、底色漆和/或清漆的组合。该方法特别有利于 与比底漆、密封剂和清漆更昂贵的(例如汽车的)底色漆一起使用。

[0396] 在一些实施方案中，可以施加3-4个涂层(例如，施加到汽车面 板)，其中每个涂层，或换句话说，“每个湿涂层的膜构造”厚度范围为 0.80至1.0密耳。干燥后，可得到厚度约0.10至0.20密耳的干膜构造。

[0397] 在一些实施方案中，该方法的每个涂层利用水性油漆。在其他实施方 案中，至少一种涂层可以是有机溶剂基油漆，即包含大于50重量%的不与 水形成单相的有机溶剂的油漆。有机溶剂基油漆通常不含任何水。例如， 溶剂基清漆可以包含有机极性溶剂和非极性溶剂，例如二甲苯丙酮、石脑 油、烷基苯、甲苯、庚-2-酮等，总有机溶剂浓度范围为至少50重量%，或 60重量%，至多约75重量%或更高。

[0398] 在一种实施方法中，将溶剂基清漆施加到干燥的水基底色漆上。

[0399] 当油漆包含有机溶剂时，可对润滑剂(或润滑剂和疏水层的组合)进 行选择，使得润滑剂(或润滑剂和疏水层的组合)对油漆的有机溶剂不具 有溶解度，或仅具有痕量溶解度，例如，0.01克/升或0.001克/升或更低的 溶解度。此外，当油漆包含有机溶剂时，可对非氟化聚合物粘结剂、含氟 化合物材料、硅氧烷(例如PDMS)材料或含氟聚合物进行选择，使其对 油漆的有机溶剂不显示出溶解度，或仅显示痕量溶解度，例如0.01克/升或 0.001克/升或更低的溶解度。

[0400] 作为另一种选择，或与具有痕量溶解度的情况相结合，可对润滑剂 (或润滑剂和疏水层的组合)以及非氟化聚合物粘结剂、含氟化合物材料 和/或含氟聚合物进行选择，使其与油漆和油漆施加方法相容。同样，可以 选择硅氧烷(例如PDMS)材料，使其与油漆和油漆施加方法相容。润滑 剂(或润滑剂和疏水层的组合)、非氟化聚合物粘结剂、含氟化合物材 料、硅氧烷(例如PDMS)材料和/或含氟聚合物可以较高浓度存在于一起 中，即大于0.01克/升，或大于0.1克/升，或大于0.25克/升，或大于0.5克 /升；但仍然与油漆和油漆施加方法相容。在一些实施方案中，润滑剂(或 润滑剂和疏水层的组合)、非氟化聚合物粘结剂、含氟化合物材料、硅氧 烷(例如PDMS)材料和/或含氟聚合物可用作油漆添加剂，并且以约0.5克/升至油漆的1重量%、1.5重量%、2重量%、2.5重量%或3重量%的浓 度存在于油漆中。

[0401] 可以采取各种方法来确定润滑剂(或润滑剂和疏水层的组合)、非氟 化聚合物粘结剂、含氟化合物材料、硅氧烷(例如PDMS)材料和/或含氟 聚合物与油漆的相容性。

[0402] 在一种方法中，润滑剂(或润滑剂和疏水层的组合)可以与油漆充分 地(例如化学地)相容，使得润滑剂(或润滑剂和疏水层的组合)不会迁 移到油漆的表面。可以通过比较

干燥油漆的一个主表面上的润滑剂(或润 滑剂和疏水层的组合)相对于该干燥油漆的下方或相对的主表面层的浓 度,来评价该相容性。当干燥油漆的相对的主表面层具有基本上相同的润 滑剂(或润滑剂和疏水层的组合)浓度时(相对于具有较高浓度的主表面 的差值小于10%、5%或1%),润滑剂(或润滑剂和疏水层的组合)可以 表征为化学相容的。同样地,当干燥油漆的相对的主表面层具有基本上相 同的非氟化聚合物粘结剂、含氟化合物材料、硅氧烷(例如PDMS)材料 和/或氟聚合物浓度(相对于具有较高浓度的主表面,差值小于10%、5%或 1%),此类材料可以表征为与油漆化学相容。

[0403] 在另一种方法中,润滑剂(或润滑剂和疏水层的组合)可以与油漆充 分相容,使得润滑剂(或润滑剂和疏水层的组合)不影响涂有油漆的基底 的层间粘合。这可以根据用于利用胶带测试测量粘附力的标准测试方法 (ASTM D3359-09)来评价。在划格法附着力基本上与不存在润滑剂(或润滑 剂和疏水层的组合)的情况下的相同涂层的对照相同时,润滑剂(或润滑 剂和疏水层的组合)的存在可表征为不影响层间粘合。根据ASTM D3359- 09,通常在划格法附着力测试后保留90%、95%或100%的油漆。同样地, 非氟化聚合物粘结剂、含氟化合物材料、硅氧烷(例如PDMS)材料和/或 含氟聚合物可与涂层充分相容,使得它们的存在不影响涂有油漆的基底的 层间粘合。

[0404] 在另一种方法中,润滑剂(或润滑剂和疏水层的组合)、非氟化聚合 物粘结剂、含氟化合物材料、硅氧烷(例如PDMS)材料和/或含氟聚合物 可以与油漆充分相容,使得润滑剂(或润滑剂和疏水性层)、非氟化聚合 物粘结剂、含氟化合物材料、硅氧烷(例如PDMS)材料和/或含氟聚合物 不影响施加油漆的方法。例如,如前所述,可以在充分的膜构造下均匀地 施加相同油漆的额外涂层。在另一个示例中,可以如前所述,在充分的膜 构造下均匀地施加不同油漆(例如施加到干燥的底色漆上的清漆)的额外 涂层。通常可通过在施加油漆时观察“鱼眼”或其他与不相容性相关涂层 缺陷的出现情况,并且/或者凭借在所施加的油漆已干燥后可测量到的不均 匀光泽和/或颜色,来目视检测涂有油漆的面板或基底上的不均匀性。

[0405] 部件的拒液表面(例如,液体贮存器、衬件或封盖)可由先前描述的 具体材料中的一种或此类材料的任何合适组合来提供。例如,部件(例如 衬件)可包括可热加工的聚合物和含氟化合物熔体添加剂,并且还包括含 氟化合物材料和非氟化有机粘结剂的涂层。此外,这些部件中的一个可具 有与另一个部件不同的具体材料。例如,封盖可包括Teflon™ AF;而衬件 包含可热加工的聚合物和硅氧烷或含氟化合物熔体添加剂。

[0406] 除非另外指明,否则以下定义皆适用于目前描述的发明。

[0407] 由端点表述的任何数值范围意在包括所述范围的端点、所述范围内的 所有数以及所述范围内的任何较窄的范围。

[0408] 术语“一个”、“一种”和“该”、“所述”可互换使用,其中“至 少一个(种)”意指一个(种)或多个(种)所述要素。

[0409] 术语“和/或”是指任一者或两者。例如,表达“A和/或B”意指A、B,或A和B的组合。

[0410] 术语“烷基”是指为烷烃基团的一价基团并包括直链基团、支链基 团、环状基团、双环基团或它们的组合。该烷基通常具有1至30个碳原 子。在一些实施方案中,烷基基团包含1至20个碳原子、1至10个碳原 子、1至6个碳原子、1至4个碳原子或1至3个碳原子。

[0411] 术语“亚烷基”是指为烷烃的自由基的二价基团并且包括直链基团、支链基团、环

状基团、二环基团、或它们的组合。亚烷基基团通常具有1 至30个碳原子。在一些实施方案中，亚烷基基团具有1至20个碳原子、1 至10个碳原子、1至6个碳原子、或1至4个碳原子。

[0412] 术语“烷氧基”是指具有直接键合到烷基基团的氧基基团的一价基 团。

[0413] 术语“芳基”是指为芳族和碳环的一价基团。芳基具有至少一个芳 环，并且可具有一个或多个稠合到该芳环的附加的碳环。任何附加的环可 以是不饱和的、部分饱和的或饱和的。芳基通常具有6至20个碳原子、6 至18个碳原子、6至16个碳原子、6至12个碳原子或6至10个碳原子。

[0414] 术语“亚芳基”是指芳族的和碳环的二价基团。亚芳基具有至少一个 芳环，并可具有一个或多个稠合到该芳环的另外的碳环。任何附加的环可 以是不饱和的、部分饱和的或饱和的。亚芳基基团通常具有6至20个碳原 子、6至18个碳原子、6至16个碳原子、6至12个碳原子、或6至10个 碳原子。

[0415] 术语“可水解基团”是指可在大气压条件下与pH值为1至10的水反 应的基团。可水解基团常常在其发生反应时转化成羟基基团。羟基基团常 常发生进一步的反应。典型的可水解基团包括但不限于烷氧基、芳氧基、 芳烷氧基、酰氧基或卤素。如本文所用，该术语通常用来指键合至甲硅烷 基基团中的硅原子的一个或多个基团。

[0416] 术语“芳氧基”是指具有直接键合到芳基基团的氧基基团的一价基 团。

[0417] 术语“芳烷氧基”是指具有直接键合到芳烷基基团的氧基基团的一价 基团。换句话讲，其可被视为被芳基基团取代的烷氧基基团。

[0418] 术语“酰氧基”是指式-O(CO)R^b的一价基团，其中R^b是烷基，芳 基或芳烷基。合适的烷基R^b基团常常具有1至20个碳原子、1至10个碳 原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子。合适的芳基R^b基团通常具有6 至12个碳原子，例如苯基。合适的芳烷基R^b基团通常具有含1至10个碳 原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子并且被具有6至12个碳原子的芳 基例如苯基取代的烷基基团。

[0419] 术语“卤素”是指诸如氟、溴、碘或氯的卤素原子。如果作为反应性 甲硅烷基的一部分，则卤素基团常常为氯。

[0420] 术语“甲硅烷基”是指式-Si(R^c)$_3$的一价基团，其中R^c为羟基、可水 解基团或不可水解基团。在许多实施方案中，甲硅烷基基团为“反应性甲 硅烷基”基团，其意指该甲硅烷基基团包含至少一个为羟基基团或可水解 基团的R^c基团。一些反应性甲硅烷基基团具有式-Si(R^2)$_{3-x}$(R^3)$_x$，其中每个 基团R^2独立地为羟基或可水解基团，并且每个基团R^3独立地为不可水解基 团。变量x为等于0、1或2的整数。

[0421] 术语“不可水解基团”是指不能在大气压条件下与pH为1至10的水 反应的基团。典型的不可水解基团包括但不限于烷基、芳基和芳烷基。如 本文所用，该术语通常用来指键合至甲硅烷基基团中的硅原子的一个或多 个基团。

[0422] 术语“氟化”是指含有至少一个附接到碳原子的氟原子的基团或化合 物。其中不存在碳氢键的全氟化基团是氟化基团的子集。

[0423] 术语“全氟化基团”是指所有C-H键均被C-F键取代的基团。例子包 括全氟聚醚、全氟醚或全氟烷烃的一价或二价自由基。

[0424] 术语“全氟醚”是指其中所有C-H键均被C-F键取代的基团。它是指 具有与氧原子连接的两个全氟化基团(例如，全氟亚烷基和/或全氟烷基) 的基团或化合物。也就是说，存

在单个链中氧原子。全氟化基团可以是饱 和的或不饱和的，并且可以为直链的、支链的、环状的或它们的组合。

[0425] 术语“全氟聚醚”是指其中所有C-H键均被C-F键取代的聚醚。它是 指具有与氧原子连接的三个或更多个全氟化基团(例如，全氟亚烷基和/或 全氟烷基)的基团或化合物。也就是说，存在两个或更多个链中氧原子。 全氟化基团可以是饱和的或不饱和的，并且可以为直链的、支链的、环状 的或它们的组合。

[0426] 术语“全氟烷基”是指所有氢原子均被氟原子取代的烷基。换句话 说，所有C-H键均被C-F键取代。

[0427] 术语“全氟烷烃”是指所有C-H键均被C-F键取代的烷烃。

[0428] 术语“附聚物”是指一次粒子之间的弱缔合，其可由电荷或极性固持 在一起并可被分解成较小的实体。

[0429] 术语“初级粒度”是指单个(非聚集体、非团聚物)粒子的平均直 径。

[0430] 关于粒子的术语“聚集体”是指强力粘合或熔凝的粒子，其中所得的 外表面积可以显著小于各个组分的计算的表面积之和。将聚集体保持在一 起的力是很强的力，例如共价键，或通过烧结或复杂物理缠结产生的力。因此，聚集体不能分解成较小的实体，例如离散的一次粒子。

[0431] 下面的实施例对本发明的目的和有益效果作出更进一步的解释，但这 些实施例中列举的具体材料和用量以及其它条件和细节不应解释为是对本 发明不当的限制。

[0432] 本发明包括但不限于以下实施方案：

[0433] 实施方案1是喷雾施用系统的部件，该部件包括拒液表面，使得与水 的前进接触角和后退接触角之间的差值小于10。

[0434] 实施方案2是实施方案1的部件，其中拒液表面包括含氟化合物材料 的表面层。

[0435] 实施方案3是前述实施方案的部件，其中拒液表面层还包括非氟化有 机聚合物粘结剂。

[0436] 实施方案4是实施方案3的部件，其中含氟化合物材料是具有下式的 化合物：

[0437] $(R_f\text{-}L\text{-}P)_nA$

[0438] R_f是氟化基团；

[0439] L独立地为有机二价连接基团；

[0440] P是悬链的、含二价杂原子的羰基部分，例如-C(O)O-；

[0441] A是烃部分；

[0442] 并且n在1至3范围内。

[0443] 实施方案5是实施方案4的部件，其中L是包含4至40个碳原子的烃 部分。

[0444] 实施方案6是前述实施方案的部件，其中L为$-SO_2N(CH_3)(CH_2)_n-$，并 且n在1-4的范围内。

[0445] 实施方案7是前述实施方案的部件，其中对于至少50重量％的含氟化 合物材料而言，R_f是$CF_3[CF_2]_3-$。

[0446] 实施方案8是前述实施方案的部件，其中烃部分是饱和亚烷基部分。

[0447] 实施方案9是前述实施方案的部件，其中含氟化合物材料具有至少25 重量％的氟含量。

[0448] 实施方案10是前述实施方案的部件,其中n平均为至少2。

[0449] 实施方案11是前述实施方案的部件,其中烃部分平均不大于25个碳 原子。

[0450] 实施方案12是前述实施方案的部件,其中非氟化有机聚合物粘结剂选 自聚苯乙烯、丙烯酸、聚酯、聚氨酯、聚烯烃和聚氯乙烯。

[0451] 实施方案13是前述实施方案的部件,其中含氟化合物材料不与非氟化 聚合物粘结剂形成共价键。

[0452] 实施方案14是前述实施方案的部件,其中拒液表面包括含氟聚合物。

[0453] 实施方案15是实施方案14的部件,其中含氟聚合物是四氟乙烯(TFE) 的共聚物。

[0454] 实施方案16为实施方案15的部件,其中共聚物的密度小于2.18克 /cm^3。

[0455] 实施方案17是前述实施方案的部件,其中含氟聚合物包含杂环氟碳基 团的聚合单元。

[0456] 实施方案18是实施方案17的部件,其中杂环氟碳基团包含氧原子。

[0457] 实施方案19是前述实施方案的部件,其中含氟聚合物是四氟乙烯和全 氟烷基二氧杂环戊烯的共聚物。

[0458] 实施方案20是前述实施方案的部件,其中含氟聚合物是四氟乙烯和六 氟丙烯的共聚物。

[0459] 实施方案21是前述实施方案的部件,其中含氟聚合物还包含小于19 摩尔%的偏二氟乙烯的聚合单元。

[0460] 实施方案22是实施方案1-2的部件,其中该部件包含含氟化合物材料 熔体添加剂和可热加工的聚合物。

[0461] 实施方案23为实施方案22的部件,其中含氟化合物材料熔体添加剂 是根据实施方案4-11中任一项或其组合所述的含氟化合物材料熔体添加 剂。

[0462] 实施方案24是喷雾施用系统的部件,该部件包括拒液表面层,其中该 拒液表面层包括多孔层和浸渍到多孔层的孔中的润滑剂。

[0463] 实施方案25是前述实施方案的部件,其中该部件是液体贮存器、液体 贮存器衬件、用于液体贮存器或衬件的封盖,或它们的组合。

[0464] 实施方案26是前述实施方案的部件,其中该部件包含热塑性聚合物材 料。

[0465] 实施方案27是前述实施方案的部件,其中该部件是可移除的液体贮存 器衬件。

[0466] 实施方案28是前述实施方案的部件,其中该部件是可塌缩的液体贮存 器或衬件。

[0467] 实施方案29是前述实施方案的部件,其中喷雾施用系统还包括重力供 料喷枪。

[0468] 实施方案30是前述实施方案的部件,其中拒液表面层排斥水基油漆, 该水基油漆具有至少5克/升、10克/升、15克/升、20克/升或25克/升的挥 发性有机溶剂。

[0469] 实施方案31是实施方案30的部件,其中挥发性有机溶剂是水溶性 的。

[0470] 实施方案32是前述实施方案的部件,其中有机溶剂包含一种或多种 醇。

[0471] 实施方案33是前述实施方案的部件,其中有机溶剂包括亚烷基二醇烷 基醚。

[0472] 实施方案34是前述实施方案的部件,其中有机溶剂包括2-丁氧基乙 醇、丁氧基丙-2-醇、2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇及其混合物。

[0473] 实施方案35是喷雾施用系统的部件,该部件包括拒液表面,使得在使 用喷雾施用系统后,或根据用于油漆拒斥性评价的测试方法3或5,保留的 水基油漆的质量不大于0.01

克/cm^2。

[0474] 实施方案36是喷雾施用系统的部件，该部件包括拒液表面，使得与水 的后退接触角在90度至135度的范围内。

[0475] 实施方案37是喷雾施用系统的部件，该部件包括拒液表面，使得与含 有10重量％的2-正丁氧基乙醇和90重量％的去离子水的溶液的后退接触角 为至少40度或45度。

[0476] 实施方案38是喷雾施用系统的部件，该部件包括拒液表面，使得当拒 液表面垂直取向时，油漆液滴从表面滑落。

[0477] 实施方案39是实施方案35-38的部件，其中该部件还由实施方案1-34 中的任一者或其组合来表征。

[0478] 实施方案40是一种喷雾施用系统，其包括喷枪、附接到喷枪的液体贮 存器，可选地包括用于液体贮存器的衬件，以及

[0479] 用于所述液体贮存器和/或衬件的封盖；其中至少液体贮存器和/或衬件 包括拒液表面层，该拒液表面层包括多孔层和浸渍到多孔层的孔中的润滑 剂，或者根据实施方案1-24的拒液表面。

[0480] 实施方案41是前述实施方案的部件或喷雾施用系统，其中拒液表面包 括包含硅烷或硅氧烷材料的表面层。

[0481] 实施方案42是前述实施方案的部件或喷雾施用系统，其中拒液表面不 是润滑剂浸渍表面。

[0482] 实施方案43是前述实施方案的部件或喷雾施用系统，其中拒液表面包 括固体拒液材料。

[0483] 实施方案44是前述实施方案的部件或喷雾施用系统，其中硅氧烷材料 包含聚硅氧烷主链和平均至少8、10、12、14、16、18或20个碳原子的烃 侧链。

[0484] 实施方案45是前述实施方案的部件或喷雾施用系统，其中该部件的至 少所述拒液表面包含可热加工的聚合物和硅氧烷(例如，PDMS)材料熔体 添加剂。

[0485] 实施方案46是前述实施方案的部件或喷雾施用系统，其中拒液表面在 用Taber线性磨损仪以15次循环/分钟经2次磨耗循环后是拒液的。

[0486] 实施方案47是前述实施方案的部件或喷雾施用系统，其中拒液表面包 含具有至少1500克/摩尔的Mn的含氟化合物材料。

[0487] 实施方案48是前述实施方案的部件或喷雾施用系统，其中含氟化合物 材料具有不大于50,000克/摩尔的Mn。

[0488] 实施方案49是前述实施方案的部件或喷雾施用系统，其中含氟化合物 材料具有不高于200℃的熔融温度。

[0489] 实施方案50是前述实施方案的部件或喷雾施用系统，其中拒液表面包 括含氟化合物材料，该含氟化合物材料包含末端全氟烷基基团、侧链全氟 烷基基团、平均具有至少8、10、12、14、16、18或20个碳原子的连续的 亚烷基基团。

[0490] 实施方案51是喷雾施用系统的部件，该部件包括拒液表面，该拒液表 面包括固体拒液材料和非氟化有机聚合物粘结剂，使得与水的后退接触角 为90度至135度，并且拒液表面在用Taber线性磨损仪以15次/分钟经2 次磨耗循环后是拒液的。

[0491] 实施方案52是实施方案51的部件，其中固体拒液材料包括硅氧烷材 料。

[0492] 实施方案53是实施方案51的部件，其中拒液表面包含具有至少为 1500克/摩尔的Mn的含氟化合物材料。

[0493] 实施方案54是实施方案53的部件，其中含氟化合物材料具有不大于 50,000克/摩尔的Mn。

[0494] 实施方案55是实施方案53的部件，其中含氟化合物材料具有不大于 200℃的熔融温度。

[0495] 实施方案56是实施方案51和53-55的部件，其中拒液表面包括含氟 化合物材料，该含氟化合物材料包含末端全氟烷基基团、侧链全氟烷基基 团、平均具有至少8、10、12、14、16、18或20个碳原子的连续的亚烷基 基团。

[0496] 实施方案57是喷雾施用系统的部件，该部件包括拒液表面，该拒液表 面包含固体拒液硅氧烷材料，使得与水的后退接触角在90度至135度的范 围内。

[0497] 实施方案58是实施方案52或57的部件，其中硅氧烷材料包含硅氧烷 主链和平均至少8、10、12、14、16、18或20个碳原子的烃侧链。

[0498] 实施方案59是喷雾施用系统的部件，该部件包括拒液表面，该拒液表 面包括固体拒液含氟化合物材料，使得与水的后退接触角在90度至135度 的范围内，其中该固体拒液含氟化合物材料具有至少为1500克/摩尔的Mn 和不大于50,000克/摩尔的Mn或不大于200℃的熔融温度。

[0499] 实施方案60是实施方案51-59的部件，其中非氟化有机聚合物粘结剂 选自聚苯乙烯、丙烯酸、聚酯、聚氨酯、聚烯烃和聚氯乙烯。

[0500] 实施方案61是实施方案51、52、57、58的部件，其中部件的至少所 述拒液表面包含硅氧烷材料熔体添加剂和可热加工的聚合物。

[0501] 实施方案62是实施方案51、53-56和59的部件，其中部件的至少所 述拒液表面包含含氟化合物材料熔体添加剂和可热加工的聚合物。

[0502] 实施方案63是实施方案51-62的部件，其中该部件是液体贮存器、液 体贮存器衬件、用于液体贮存器或衬件的封盖，或它们的组合。

[0503] 实施方案64是实施方案51-63的部件，其中该部件包括热塑性聚合物 材料。

[0504] 实施方案65是实施方案63-64的部件，其中该部件是可移除的液体贮 存器衬件。

[0505] 实施方案66是实施方案63-65的部件，其中该部件是可塌缩的液体贮 存器或衬件。

[0506] 实施方案67是实施方案51-66的部件，其中喷雾施用系统还包括重力 供料喷枪。

[0507] 实施方案68是实施方案51-67的部件，其中拒液表面层排斥水基油 漆，该水基油漆具有至少5克/升、10克/升、15克/升、20克/升或25克/升 的挥发性有机溶剂。

[0508] 实施方案69是实施方案68的部件，其中挥发性有机溶剂是水溶性 的。

[0509] 实施方案70是实施方案68-69的部件，其中挥发性有机溶剂包含一种 或多种醇。

[0510] 实施方案71是实施方案68-69的部件，其中挥发性有机溶剂包括亚烷 基二醇烷基醚。

[0511] 实施方案72是实施方案71的部件，其中挥发性有机溶剂包括2-丁氧 基乙醇、丁氧基丙-2-醇、2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇及其混合物。

[0512] 实施方案73是喷雾施用系统的部件，该部件包括拒液表面，使得保留 的油漆的质

量不大于0.01克/cm^2;其中该拒液表面包括:

[0513] a)固体拒液材料和非氟化有机聚合物粘结剂,并且在2次磨耗循环 后以15次/分钟用Taber线性磨损仪拒液表面拒液,

[0514] b)固体有机硅拒液材料,或

[0515] c)固体含氟化合物拒液材料,其具有至少为1500克/摩尔的Mn,不 大于50,000克/摩尔的Mn或不高于200℃的熔融温度。

[0516] 实施方案74是喷雾施用系统的部件,该部件包括拒液表面,使得拒液 表面与水的前进接触角和后退接触角之间的差值小于15或10。

[0517] 其中该拒液表面包括:

[0518] a)固体拒液材料和非氟化有机聚合物粘结剂,并且拒液表面在用 Taber线性磨损仪以15次循环/分钟经2次磨耗循环后是拒液的,

[0519] b)固体有机硅拒液材料,或

[0520] c)固体含氟化合物拒液材料,其具有至少为1500克/摩尔的Mn,不 大于50,000克/摩尔的Mn或不高于200℃的熔融温度。

[0521] 实施方案75是喷雾施用系统的部件,该部件包括拒液表面,使得与含 有10重量%的2-正丁氧基乙醇和90重量%的去离子水的溶液的后退接触角 为至少40度;

[0522] 其中该拒液表面包括:

[0523] a)固体拒液材料和非氟化有机聚合物粘结剂,并且拒液表面在用 Taber线性磨损仪以15次循环/分钟2次磨耗循环后是拒液的,

[0524] b)固体有机硅拒液材料,或

[0525] c)固体含氟化合物拒液材料,其具有至少为1500克/摩尔的Mn,不 大于50,000克/摩尔的Mn或不高于200℃的熔融温度。

[0526] 实施方案76是喷雾施用系统的部件,该部件包括拒液表面,使得当垂 直取向时,油漆滴从该表面滑落;

[0527] 其中该拒液表面包括:

[0528] a)固体拒液材料和非氟化有机聚合物粘结剂,并且该拒液表面在用 Taber线性磨损仪以15次循环/分钟2次磨耗循环后是拒液的,

[0529] b)固体有机硅拒液材料,或

[0530] c)固体含氟化合物拒液材料,其具有至少为1500克/摩尔的Mn,不 大于50,000克/摩尔的Mn或不高于200℃的熔融温度。

[0531] 实施方案77是实施方案73-76的部件,其中拒液表面或部件还由实施 方案51-72中的任一者或其组合来表征。

[0532] 实施方案78是一种喷雾施用系统,其包括喷枪、附接到喷枪的液体贮 存器,任选地包括用于液体贮存器的衬件,以及以及用于液体贮存器和/或 衬件的封盖;其中至少液体贮存器和/或衬件包括根据实施方案51-77的拒 液表面。

[0533] 包含多孔层和浸渍的润滑剂的拒液表面的实施例

[0534] 材料:

[0535]

材料名称	说明	可购自
NALCO 1115	二氧化硅溶胶，粒度 4nm，16.2 重量%固体	伊利诺斯州纳泊维尔的纳尔科公司(Nalco Company, Naperville, IL)，商品名“NALCO 1115”
实施方案 2329:	二氧化硅溶胶，粒度 75nm，40.5 重量%固体	以商品名“NALCO 2329”得自伊利诺斯州纳泊维尔的纳尔科公司(Nalco Co., Naperville, IL)
NALCO 1056	氧化铝涂覆的二氧化硅溶胶，粒度 20nm，4 重量%的 Al_2O_3 和 26 重量%的 SiO_2	伊利诺斯州纳泊维尔的纳尔科公司(Nalco Company, Naperville, IL)，商品名“NALCO 1056”
NALCO 8676	氧化铝溶胶，粒度 2nm，10 重量%固体	伊利诺斯州纳泊维尔的纳尔科公司(Nalco Company, Naperville, IL)，商品名“NALCO 8676”
SNOWTEX UP	二氧化硅溶胶，细长二氧化硅粒子，粒度 9-15nm×40-100nm，21.3 重量%固体	德克萨斯州休斯敦的尼桑化学美国公司(Nissan Chemical America Corp.，Houston TX)，商品名“SNOWTEX UP”
CAB-O-SPERSE 2020K	CAB-O-SIL® M-5 热解法二氧化硅的含水分散体	马萨诸塞州比尔里卡的卡博特公司(Cabot Corp., Billerica, MA)，商品名“CAB-O-SPERSE 2020K”
AEROSIL 200	热解法二氧化硅粉末，比表面积为 200m^2/克，聚集体粒度为 0.2-0.3 微米（超声处理 90 秒）	新泽西州皮斯卡塔韦的赢创工业集团(Evonik Industries, Piscataway, NJ)，商品名“AEROSIL 200”

[0536]

MEK	甲基乙基酮	宾夕法尼亚州森特瓦利的艾万拓公司(Avantor Performance Materials, Center Valley, PA)，商品“JT Baker”
IPA溶剂	异丙醇	宾夕法尼亚州拉德诺的BDH化学/VWR公司(BDH Chemicals/VWR, Radnor, PA)
2-氨基-1,3-丙二醇	$H_2NCH-(CH_2OH)_2$	俄勒冈州波特兰的TCI美国公司(TCI America, Portland, OR)
HFE 7100溶剂	甲氧基-九氟丁烷，$(C_4F_9OCH_3)$，无色透明，低气味流体	明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)，商品名“3M NOVEC 7100工程流体(3M NOVEC 7100 ENGINEERED FLUID)”
HFPO硅烷疏水表面处理化合物	式$F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$的化合物，其中变量a在4至20的范围内	使用下文所述技术合成
α-Omega HFPO硅烷疏水表面处理化合物	式$(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHC(O)OCH_2CH_2NHC(O)CF(CF3)CF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_bCF(CF_3)-C(O)NHCH_2CH_2OC(O)NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$的化合物，其中变量a在5至19的范围内	使用下文所述技术合成
双臂HFPO硅烷疏水表面处理化合物	式$F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-CONHCH[CH_2OC(O)NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_2$的化合物，其中变量a在4至20的范围内	使用下文所述技术合成
烃硅烷	13-（氯二甲基甲硅烷基甲基）-二十七烷	盖勒斯特公司(Gelest Inc.)宾夕法尼亚州莫里斯维尔（Morrisville, PA）
烃硅烷	三十烷基二甲基氯硅烷	盖勒斯特公司(Gelest Inc.)宾夕法尼亚州莫里斯维尔（Morrisville, PA）
烃三甲氧基硅烷	三甲氧基（十八烷基）硅烷	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)
THV 221	由四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯构成的氟塑料	明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)，商品名“3M THV 221AZ”
S159-500润滑剂	硅油，聚（二甲基硅氧烷），500mPa	宾夕法尼亚州匹兹堡的飞世尔科技公司(Fisher Scientific, Pittsburgh, PA)

[0537]

FOMBLIN Y 14/6 润滑剂	全氟聚醚	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)
FOMBLIN Y 6/6 润滑剂	全氟聚醚	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)
润滑剂	2-辛基-1-吡咯烷酮	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)
润滑剂	矿物油	田纳西州士麦那的 Vi-Jon 公司(Vi-Jon, Smyrna, TN)
PRIPOL 2033 润滑剂	二聚二醇，C36 支链	Croda, Edison, NJ
GENIOSIL GF-40	3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷	新泽西州皮斯卡塔韦的赢创工业集团(Evonik Industries, Piscataway, NJ)，商品名“GENIOSIL GF 40”
DBU	1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯	中国上海的上海荣融化工有限公司(Shanghai Rongrong Chemical Co., Ltd., Shanghai, China)
DBTDL	二月桂酸二丁基锡	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)
HNO_3 NH_4OH $MgSO_4$	硝酸 氢氧化铵 无水硫酸镁	马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 米利波尔（EMD Millipore, Billerica, MA）
DS-10 表面活性剂	十二烷基苯磺酸钠	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)
溶剂	乙酸乙酯，甲基叔丁基醚	美国宾夕法尼亚州拉德诺的 VWR 公司(VWR, Radnor, PA)
PET 膜	2 密耳（51 微米）的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, MN)
玻璃载片	1.5 英寸×3 英寸（3.8cm×7.62cm）	宾夕法尼亚州匹兹堡的飞世尔科技公司(Fisher Scientific, Pittsburgh, PA)
PPG Envirobase	混合至厂家规格的汽车油漆。	宾夕法尼亚州匹兹堡的 PPG 工业公司(PPG Industries, Pittsburgh, PA)

[0538] 测试方法

[0539] 使用马萨诸塞州沃尔瑟姆的赛默飞世尔科技公司(Thermo Scientific，Waltham,MA)的Nicolet 6700系列FT-IR光谱仪获得IR数据。

[0540] 水接触角测量方法

[0541] 使用新泽西州萨克萨纳的Ram é-Hart仪器公司(Ram é-Hart Instrument Co.，Succasunna,NJ)的Ram é-Hart测角仪测量水接触角。当通过注射器将 水提供到固着的液滴中,或从固定的液滴中抽取出(液滴体积～5μL)时，测量前进($\theta_{前进}$)角和后退($\theta_{后退}$)角。在每个表面上的2个不同点处进行 测量,所报告的测量值是每个样品的四个值的平均值(每个液滴的左侧和 右侧测量值)。

[0542] 油漆拒斥性评价的试验方法1

[0543] 将测试表面浸没在PPG Envirobase油漆中并使其静置过夜。然后将试 验基底从油漆中取出，并垂直保持5分钟，从而可能使油漆从涂层流出。通过目视检查估计仍然被油漆覆盖的表面的比率(表示为百分比)。

[0544] 合成六氟环氧丙烷(HFPO)硅烷

[0545] HFPO硅烷是式$F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)$-$CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$的化 合物，其中变量a在4至20的范围内。该物质通过下述方式制备：在N_2气 氛下将$HFPO-COOCH_3$(20克，0.01579摩尔)和$NH_2CH_2CH_2CH_2$- $Si(OCH_3)_3$(2.82克，0.01579摩尔)加入到配备有磁力搅拌棒、氮气(N_2)入 口和回流冷凝器的100mL三颈圆底烧瓶中。将反应混合物在75℃下加热 12小时。通过红外(IR)光谱监测反应；酯峰消失后，将所得的透明、粘稠 油状物在真空下再保持8小时，并按原样使用。

[0546] 合成α-ω-六氟环氧丙烷(HFPO)硅烷

[0547] 通过类似于US 7,718,264的第26号制备方法来制备αω-HFPO二甲酯 $CH_3OC(O)$-$HFPO-C(O)OCH_3$。

[0548] 通过类似于US 7,718,264的第27号制备方法，使用如上所述的100克 (0.0704摩尔，分子量1420)二价αω-HFPO二甲基酯($CH_3OC(O)$-HFPO- $C(O)OCH_3$)和11.18克(0.1831摩尔)乙醇胺来制备起始二醇 $HOCH_2CH_2NHC(O)$-$HFPO-C(O)NHCH2CH2OH$。

[0549] 向配备有搅拌棒的30mL广口瓶中加入10克(0.006766摩尔，分子量 1478)$HOCH_2CH_2NHC(O)$-$HFPO-C(O)NHCH_2CH_2OH$和2.78克(0.013532 当量)Geniosil GF-40，和75微升溶于MEK中的10％DBTDL溶液。将广 口瓶密封并置于75℃的磁力搅拌浴中，加热2小时。在2h结束时，反应的 FTIR分析表明，在约2265^{-1}处没有残余的-NCO峰，从而得到产物$(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHC(O)OCH_2CH_2NHC(O)$-$HFPO-C(O)NHCH2CH2OC(O)$ $NH(CH_2)_3$ $Si(OCH_3)_3$。

[0550] 合成双臂六氟环氧丙烷(HFPO)硅烷

[0551] 通过向配备有搅拌棒的500mL圆底烧瓶中加入100克(0.0704摩尔， 分子量1420)$HFPO-C(O)OCH_3$和8.34克(0.0915摩尔)2-氨基-1,3-丙二醇 并在75℃下加热2小时，来制备起始二醇$HFPO-CONHCH[CH_2OH]_2$。向反 应物中加入200克甲基叔丁基醚，并从反应物中分离出黄色的油(可能是 未反应的2-氨基-1,3-丙二醇)。然后将反应物倒入分液漏斗中，不加入黄 色的油。将反应物用20mL的2N HCl水溶液洗涤，并使其过夜分离。将有 机层用20mL 1N氢氧化铵洗涤，使其分离30分钟，再用20mL水洗涤，并 使其分离30分钟，然后用无水硫酸镁干燥，过滤并在高达95℃下浓缩约 1.5h，得到二醇$HFPO-CONHCH[CH_2OH]_2$。

[0552] 向配备有搅拌棒的30mL广口瓶中加入12.79g(0.0086摩尔)HFPO- $CONHCH[CH_2OH]_2$和2.78克(0.013532当量)Geniosil GF-40以及75微升 溶于MEK中的10％DBTDL溶液，将广口瓶密封并置于75℃浴中，磁力搅 拌，加热约24小时。在2h结束时，反应的FTIR分析表明，在约$2265cm^{-1}$处没有残余的-NCO峰，从而得到HFPO- $CONHCH[CH_2OC(O)NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_2$。

[0553] 合成二聚二醇硅烷

[0554] 向配备有搅拌棒的25mL广口瓶中加入10克(分子量570，分子量 285，0.0351当量)Pripol 2033、7.20克(分子量205.29，0.0351摩尔) Geniosil GF-40和100微升溶于MEK中的10％DBTDL溶液。将该广口瓶 密封并置于75℃的磁力搅拌浴中，加热2小时。在2h结束时，反应的 FTIR分析表明在约$2265cm^{-1}$处没有残余的-NCO峰。

[0555] 制备例1-13 (PE1-PE13)

[0556] 通过如下方式制备PE1涂层配方:首先通过加入适量的蒸馏水(DI)将 NALCO 1115的分散体稀释至固体含量5重量%。然后,将1M HNO_3催化 剂加入稀释的分散体中,以将分散体的pH调节至2。

[0557] 以与PE1相同的方式制备PE2-PE16涂层配方,不同之处在于二氧化 硅、二氧化硅/氧化铝或氧化铝分散体不同。通过将AEROSIL 200以所需比 例加入到NALCO 1115的稀释分散体中,并(通过加入去离子水)将固体 含量调节至5重量%,来制备含有AEROSIL 200的PE6-PE8涂层配方。

[0558] 以与PE1相同的方式制备PE17和PE18,不同之处在于二氧化硅分散 体不同,另外还在于将DBU催化剂代替HNO_3催化剂加入到二氧化硅分散 体中,以将分散体的pH调节至12。PE10和PE11涂层配方还包含0.05重 量%的DS-10表面活性剂。

[0559] 分别以与PE18和PE-19相同的方式制备PE19和PE20涂层配方,不 同之处在于未将DBU或HNO_3加入到配方中。

[0560] 通过将AEROSIL 200粉末加入蒸馏水中直至固体含量达到5重量%, 来制备PE21涂层配方。该制剂还包含0.05重量%的DS-10表面活性剂。

[0561] 通过如下方式制备PE22涂层配方:首先通过加入适量的蒸馏水(DI)将 NALCO 8676的分散体稀释至固体含量5重量%。然后,加入DS-10表面活 性剂,直到配方包含0.05重量%的DS-10表面活性剂。

[0562] 下表1总结了PE1-PE23的涂层配方。

[0563] 表1

[0564]

实施例	多孔涂层配方	催化剂	pH	DS-10添加量（重量%）
PE1	NALCO 1115	HNO_3	2	-
PE2	70% NALCO 1115 + 30% NALCO 2329	HNO_3	2	-
PE3	30% NALCO 1115 + 70% NALCO 2329	HNO_3	2	-
PE4	70% NALCO 1115 + 30% SNOWTEX UP	HNO_3	2	-
PE5	30% NALCO 1115 + 70% SNOWTEX UP	HNO_3	2	-
PE6	70% NALCO 1115 + 30% AEROSIL 200	HNO_3	2	-
PE7	30% NALCO 1115 + 70% AEROSIL200	HNO_3	2	-
PE8	2% NALCO 1115 + 98% AEROSIL 200	HNO_3	2	-
PE9	70% NALCO 1115 + 30% CAB-O-SPERSE 2020K	HNO_3	2	-
PE10	30% NALCO 1115 + 70% CAB-O-SPERSE 2020K	HNO_3	2	-
PE11	10% NALCO 1056 + 90% NALCO 1115	HNO_3	2	-
PE12	50% NALCO 1056 + 50% NALCO 1115	HNO_3	2	-
PE13	90% NALCO 1056 + 10% NALCO 1115	HNO_3	2	-
PE14	10% NALCO 8676 + 90% NALCO 1115	HNO_3	2	-
PE15	50% NALCO 8676 + 50% NALCO 1115	HNO_3	2	-
PE16	90% NALCO 8676 + 10% NALCO 1115	HNO_3	2	-
PE17	30% NALCO 1115 + 70% NALCO 2329	DBU	12	0.05
PE18	70% NALCO 1115 + 30% AEROSIL 200	DBU	12	0.05
PE19	30% NALCO 1115 + 70% NALCO 2329	-	10	0.05
PE20	70% NALCO 1115 + 30% AEROSIL 200	-	10	0.05
PE21	AEROSIL 200	-	5	0.05
PE22	NALCO 8676	-	5	0.05

[0565] 然后使用Mayer棒#4(PE1-PE16、PE18-PE23)或Mayer棒#25 (PE17)将PE1-PE23涂层配方涂覆在PET膜(PE1-PE19)或载玻片(PE20-23) 上,对应于分别为约9.1微米或57.1微米的湿厚度。

[0566] 将涂覆在PET膜上的所有样品风干3-10分钟,然后置于150℃烘箱中 10分钟以烧结粒子。由于经涂覆基底在热退火期间具有卷曲的倾向,将显 微镜载玻片放置在经涂覆基底的边缘的顶部上以防止其卷曲。

[0567] 将经涂覆的显微镜载玻片风干3-10分钟,置于550℃的炉中1小时以 热烧结粒子,然后冷却至室温。

[0568] 然后对具有多孔层的经涂覆的PE1-PE23样品进行表面改性处理。在一 些实施方案中,使用各种反应性物质如下形成疏水层:为了用HFPO硅烷 处理,将溶于HFE 7100(98重量%)和IPA(1.5重量%)的0.5重量% HFPO硅烷溶液滴在经涂覆的PE1-PE23样品上,并将样品放置过夜以蒸发 溶剂。

[0569] 为了用HMDS处理经涂覆的PE3样品,将经涂覆的样品与含有5mL HMDS的小瓶一起置于密封的真空干燥器上,并放置过夜。

[0570] 为了用13-(氯二甲基甲硅烷基甲基)二十七烷、三十烷基二甲基氯硅烷 或二聚二醇硅烷处理经涂覆的PE3或PE7样品,将包含1重量%所需硅 烷、9重量%的去离子水和90重量%的异丙醇的溶液搅拌过夜。将经涂覆 的PE3或PE7样品浸入该溶液中并使其干燥过夜。

[0571] 为了用三甲氧基(十八烷基)硅烷、双臂配体HFPO硅烷或α-ω-HFPO 硅烷处理经涂

覆的PE3，使溶于98％IPA:H_2O(95:5v/v)中的2重量％所需 硅烷溶液搅拌过夜。将经涂覆的PE3样品浸入该溶液中并使其干燥过夜。

[0572] 为了用THV221处理，将THV221溶于MEK中的0.1重量％溶液滴在 经涂覆的PE7样品上，将样品放置过夜以蒸发溶剂。

[0573] 实施例24-66(EX24-EX66)和比较例A-E(CE.A-CE.E)

[0574] 通过将各种润滑剂浸渍到上述经表面处理的多孔PE1-PE23样品中制备 EX24-EX66样品。这通过如下方式实现：将所需的润滑剂滴到PE1-PE23 样品上并且允许润滑剂铺展直到整个经表面处理的多孔层被涂覆，然后将 样品竖直地保持过夜以排出多余的润滑剂。

[0575] 下表2总结了涂层配方、疏水性表面处理和润滑剂以及测量的水接触 角。

[0576] 表2

[0577]

实施例	多孔涂层配方	疏水性表面处理	润滑剂	水接触角（度）	
				$\theta_{前进}$	$\theta_{后退}$
CE.A	无	无	无	77	52
CE.B	PE5	无	无	<10	<10
CE.C	无	无	Fomblin Y 14/6	75	61
CE.D	PE5	无	Fomblin Y 14/6	25	<10
CE.E	PE5	HFPO 硅烷	无	123	76
EX24	PE1	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	107	103

[0578]

EX25	PE2	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	108	100
EX26	PE3	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	110	105
EX27	PE4	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	107	101
EX28	PE5	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	108	104
EX29	PE6	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	103	98
EX30	PE7	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	108	103
EX31	PE8	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	97	96
EX32	PE9	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	105	99
EX33	PE10	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	105	101
EX34	PE11	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	95	93
EX35	PE12	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	92	89
EX36	PE13	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	96	94
EX37	PE14	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	94	91
EX38	PE15	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	100	98
EX39	PE16	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	99	93
EX40	PE17	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	115	114
EX41	PE 18	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	110	104
EX42	PE19	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	100	97
EX43	PE20	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	102	99
EX44	PE21	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	103	99
EX45	PE22	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	102	100
EX46	PE3	13-(氯二甲基甲硅烷基甲基)二十七烷	2-辛基-1-十二烷醇	93	88
EX47	PE3	三十烷基二甲基氯硅烷	2-辛基-1-十二烷醇	90	86
EX48	PE3	二聚二醇硅烷	二聚二醇	59	54
EX49	PE 7	二聚二醇硅烷	二聚二醇	57	53
EX50	PE3	HMDS	硅油	101	99
EX51	PE7	THV221	Fomblin Y 14/6	119	112
EX52	PE3	三甲氧基(十八烷基)硅烷	矿物油	93	88
EX53	PE3	双臂 HFPO 硅烷	Fomblin Y 6/6	107	103
EX54	PE3	α-ω-HFPO 硅烷	Fomblin Y 6/6	106	98

[0579] 所有润滑剂浸渍的样品(EX24-EX51)的前进接触角和后退接触角之间的 差值低于10°,这与接触水滴的容易移动一致。相比之下,比较例的特征在 于水接触角滞后量高于10°,表明对液滴运动具有更大的阻力。注意, CE.B的特征在于前进接触角和后退接触角之间没有差异,因为接触的水滴 立即铺展在多孔层上。这层水不容易通过倾斜去除,然而,这意味着CE.B 对水不具有拒斥性。下表3总结了各种实施例的油漆拒斥性(根据测试方 法1)。

[0580] 表3

[0581]

实施例	多孔涂层配方	疏水性表面处理	润滑剂	由油漆覆盖的表面的%
CE.A	无	无	无	100%
CE.B	PE5	无	无	100%
CE.C	无	无	Fomblin Y 14/6	90%
CE.D	PE5	无	Fomblin Y 14/6	70%
CE.E	PE5	HFPO 硅烷	无	80%
EX24	PE1	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	5%
EX25	PE2	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	10%
EX26	PE3	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	5%
EX27	PE4	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	20%
EX28	PE5	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	20%
EX29	PE6	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	10%
EX30	PE7	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	0%
EX32	PE9	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	15%
EX33	PE10	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	5%
EX40	PE17	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	15%
EX41	PE18	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	5%
EX42	PE19	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	0%
EX43	PE20	HFPO 硅烷	Fomblin Y 14/6	5%

[0582] 在显微镜下检查CE.A和EX34。将油漆均匀地置于CE.A的表面上。对于EX34,除了覆盖小于表面积的10%的少量油漆珠之外,表面没有任何 油漆。

[0583] 油漆拒斥性评价的测试方法2-如前所述制备具有和不具有润滑剂浸渍 的多孔表面层的测得为约4cm×4cm的PET膜片,并测量初始质量。将PPG Envirobase油漆移取到这些膜片上,直到整个表面被油漆覆盖。然后将涂有 油漆的膜样品垂直翻转5分钟以将油漆从表面排出。测量所排出膜片的质 量,以确定残留在表面上的油漆残留物的质量。还目视检查所排出的片, 以估计膜表面保持被油漆涂覆的分数(表示为百分比)。此测试结果如 下:

[0584]

实施例	单位表面上的油漆质量 (g/cm^2)	涂覆有油漆的表面的分数
CE.A	0.021	100%
EX28	0.00045	<1%
EX30	0.0011	~10%

[0585] 实施例31-喷雾施用系统部件上的拒液表面层

[0586] 热成形低密度聚乙烯(LDPE)PPS™衬件(400mL)由3M制造。

[0587] 首先用空气等离子体处理衬件:使用Diener仪器(Atto版本,型号 1)将室抽气至0.2mbar的压力,将功率设置为满(读数为100),将空气 流速设置为35±25NI/h,从而等离子体处理衬件内部5分钟。

[0588] 将衬件从等离子体室中取出,并且使用移液管将5重量%的PE 5的多 孔涂层配方(如前所述)立即施加到衬件的内部。手动旋转衬件以使衬件 内部被涂层配方完全润湿,并且通过将容器上下翻转而排出过量的涂料。然后将经涂覆的衬件在75℃下干燥15分钟。

[0589] 使用前述的HFPO硅烷溶液以相同的方式将疏水层施加到多孔层上。过夜蒸发溶剂。

[0590] 然后以相同的方式将Fomblin Y 14/6润滑剂涂覆到经表面处理的多孔 层上，直到内表面的约1/3被润滑剂覆盖。然后将衬件置于滚轴上30分 钟，以使润滑剂铺展并浸渍孔。从滚轴上取下衬件并垂直地保持约3周以 排出多余的润滑剂，使得衬件现在具有拒斥的内表面。

[0591] 油漆拒斥性评价的测试方法3：

[0592] 分别称量刚刚描述的具有拒斥内表面的衬件和比较衬件(CE.F)，该比 较衬件是没有拒斥内表面的相同衬件。将70g PPG Environbase汽车油漆倾 注到具有拒斥内表面的衬件和作为没有拒斥内表面的相同衬件的比较衬件 (CE.F)。手动摇动衬件并旋转以确保油漆接触所有容器侧壁。然后将油漆从 衬件中倒出，并将衬件颠倒放置5分钟(具有拒斥内部的衬件)或约3小 时(CE.F)，以允许更多的油漆排出。将衬件各自再称重并计算保留油漆的质 量。测试结果如下：

[0593]

实施例	排出时间（分钟）	空衬件质量(g)	排出后油漆保留质量(g)	每表面积质量计算
CE. F	~180	5.69	5.74	0.022
具有拒斥表面层的衬件	5	5.77	1.40	0.005（少于77%的保留油漆*）

[0594] *(0.022-0.005)/0.022×100％

[0595] 拒液表面的其他实施例

[0596] 材料

[0597] 在以下实施例组中使用的所有含氟化合物、非氟化粘结剂和含氟聚合 物在25℃以及从40°F(4.44℃)至130°F(54.4℃)的温度范围内是固体。

[0598]

材料名称	说明	可购自
MEK	甲基乙基酮	宾夕法尼亚州森特瓦利的艾万拓公司(Avantor Performance Materials, Inc., Center Valley, PA)
MIBK	甲基异丁基酮	
非氟化聚合物粘结剂		
PS	式量为 800-5000g/mol (PS_5)或 125-250kg/mol (PS_{250})的无规聚苯乙烯珠	美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
Styron 685D	聚苯乙烯树脂珠	德克萨斯州伍德兰的美国苯乙烯公司(American Styrenics, The Woodlands, TX)
PMMA	熔点大于 150℃的聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)粉末	美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
PVC	特性粘度为 1.115dL/g 的聚(氯乙烯)	威斯康星州密尔沃基市的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich Co., Milwaukee, WI)
Elvacite 1010	商品名为“ELVACITE 1010”的丙烯酸树脂	加拿大安大略省密西索加的璐彩特国际有限公司(Lucite International, Mississauga, Ontario, Canada)
Estane 5703	商品名为“ESTANE 5703”的聚氨酯树脂	俄亥俄州克利夫兰市的路博润先进材料有限公司

[0599]

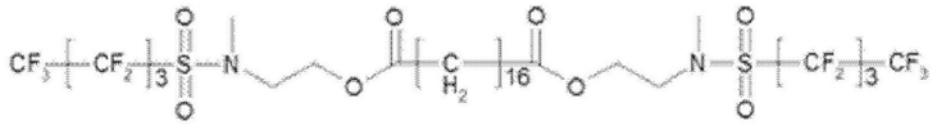
		(Lubrizol Advanced Materials，Inc.，Cleveland，OH)
比较含氟聚合物	四氟乙烯、六氟丙烯和 19 摩尔%偏氟乙烯的三元共聚物	
Teflon AF	商品名为“DUPONT TEFLON AF”的无定形氟塑料	特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington, DE)
FC 40	非导电、热稳定和化学稳定的流体，商品名为“3M FLUORINERT 电流体 FC-40” (3M FLUORINERT ELECTRONIC FLUID FC-40)	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, MN)

[0600] 含氟化合物1(FC-1)的合成

[0601] 使用基本上如美国专利No.2,803,656(Ahlbrecht等人)的实施例1中 所述的程序分两步制备当量为357的氟化醇的MEFBSE ($C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4OH$)：使全氟丁烷磺酰氟(PBSF)与甲胺反应形成 MEFBSA($C_4F_9SO_2N(CH_3)H$)，然后与氯乙醇反应。

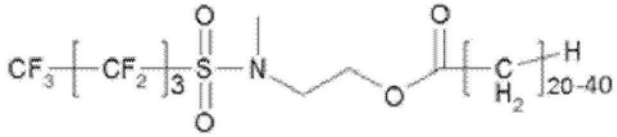
[0602] 然后使用美国专利No.7,396,866(Jariwala等人)中所述的方案用十八 烷二酸以2:1的摩尔比酯化MEFBSE，按如下方式制备含氟化合物1：向三 颈圆底烧瓶中加入25g

(0.0793摩尔)Emerox 118(得自俄亥俄州辛辛那提 的科宁公司(Cognis Corporation，Cincinnati,Ohi0))、56.7g(0.159摩尔) MEFBSE、100g甲苯和1g(0.007摩尔)70重量%甲磺酸溶液。使用Dean- Stark分水器和冷凝器在112℃下将烧瓶的内容物回流12小时。然后将溶液 冷却至80℃。向该溶液中加入1.08g(0.007摩尔)三乙醇胺，将溶液在 80℃下搅拌1小时。然后将该甲苯溶液用75g热水(80℃)洗涤三次。最 后一次洗涤后，蒸馏有机底层以除去甲苯。残留在烧瓶中的残留物是二酯 产物，将其倒入广口瓶中并让其在冷却至室温时结晶。

[0603] 

[0604] 含氟化合物2(FC-2)的合成

[0605] 通过以与合成含氟化合物1相同的方式使长链烃酸(Unicid 350，平均 C25)和MEFBSE($C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4OH$)发生酯化反应制备含氟化合物 2。

[0606] 

[0607] 油漆拒斥性评价的测试方法4：

[0608] 在21℃将单滴(例如PPG Envirobase)油漆(约0.2mL)施加到样品 的(例如，拒斥表面)的中心部分(7.5cm×5.0cm经涂覆的显微镜载玻 片)。立即对样品(例如，载玻片)垂直取向。如果油漆滴沿着载玻片滑 动，则表示为“合格”，如果不是则为“不合格”。

[0609] 油漆拒斥性评价的测试方法5：

[0610] 用购自3M公司的商品名为“SCOTCH蓝色涂漆用胶带”(SCOTCH- BLUE PAINTERS TAPE)的胶带遮蔽样品的整个非拒斥表面(即 7.5cm×5.0cm载玻片的未涂覆侧)。然后将样品(载玻片)在21℃下浸入 (例如PPG Envirobase)油漆中至3.5cm的深度10分钟(或者换句话说， 浸入经涂覆表面的约一半)。从稀释的油漆中取出样品(载玻片)，垂直 取向30秒，除去遮蔽胶带。然后目视估计残留在浸入的经涂覆表面上的油 漆，并表示为保留油漆覆盖率的百分比。

[0611] 油漆拒斥性评价的测试方法6：

[0612] 称取足够尺寸(2.8cm×3.2cm)的样品。用胶带“SCOTCH蓝色涂漆用 胶带”(SCOTCH-BLUE PAINTERS TAPE)遮蔽样品的整个非拒斥表面(即 未涂覆侧)。样品的拒斥表面在21℃下完全浸入(例如30g)在(例如 PPG Envirobase)油漆中10分钟。然后从油漆中取出样品，除去遮蔽胶 带，并通过长尾夹将样品垂直取向1分钟。样品的底部边缘与纸巾接触以 吸走可能沿着材料的底部边缘汇集的油漆。再次测量每个样品的重量，并 计算单位面积残留的油漆量。目视估计残留在经涂覆表面上的油漆，并表 示为保留油漆覆盖率的百分比。

[0613] 制备例32-56(PE32-PE56)

[0614] 制备含有聚合物粘结剂和氟化添加剂的PE32-PE56涂覆溶液以用于下 述实施例(EX)和比较例(CE)中。

[0615] 为了制备PE32-PE56涂覆溶液，将2g FC-2或FC-1粉末和48g MEK 或MIBK溶剂加入到广口瓶中。将该混合物搅拌并加热至60℃直至固体粉 末溶解并且不再可见。将该热涂覆溶液以适当的比例与粘结剂聚合物在 MEK或MIBK中的60℃溶液混合。然后将聚合物粘结剂/氟化添加剂溶液 冷却至室温。涂覆溶液的组成概述如下：

[0616]

制备例	聚合物粘结剂	氟化的添加剂	聚合物粘结剂/氟化添加剂重量比	溶剂	固体重量%
PE32	Styron 685D	-	100/0	MEK	4
PE33	Styron 685D	FC-1	97.5/2.5	MEK	4
PE34	Styron 685D	FC-1	95/5	MEK	4
PE35	Styron 685D	FC-1	90/10	MEK	4
PE36	Styron 685D	FC-1	85/15	MEK	4
PE37	Styron 685D	FC-1	95/5	MIBK	4
PE38	PS_5	FC-1	95/5	MEK	4
PE39	PS_5	FC-1	90/10	MEK	4
PE40	PS_5	FC-1	85/15	MEK	4
PE41	PS_{250}	FC-1	95/5	MEK	4
PE42	PS_{250}	FC-2	95/5	MEK	4
PE43	PMMA	FC-1	95/5	MEK	4
PE44	Elvacite 1010	FC-1	95/5	MEK	4
PE45	PVC	FC-1	95/5	MEK	4
PE46	Estane 5703	FC-1	95/5	MEK	5
PE47	Teflon® AF	-	100/0	3M FC40	1
PE48	比较粘结剂- PS_{250}	-	100/0	MEK	4
PE49	比较含氟聚合物	-	100/0	MEK	4
PE50	比较粘结剂- PS_5	-	100/0	MEK	4
PE51	比较粘结剂- PMMA	-	100/0	MEK	4
PE52	比较粘结剂- Elvacite 1010	-	100/0	MEK	4
PE53	比较粘结剂- PVC	-	100/0	MEK	4
PE54	比较粘结剂- Estane 5703	-	100/0	MEK	4
PE55	PS_{250}	FC-2	90/10	MEK	4
PE56	PS_{250}	FC-2	85/15	MEK	4

[0617] 实施例CE57-CE81

[0618] 用丙酮清洁显微镜载玻片(7.5cm×5.0cm，厚度为0.1cm厚，购自飞世 尔公司(Fisher))，并用WYPALL纸巾擦干。将清洁的载玻片置于平坦表面 上，并且通过#52Mayer棒将约0.5mL的每种涂料组合物均匀地涂覆到清 洁的显微镜载玻片上，并在21℃下干燥约2小时。这提供了最初为约133 微米以及在溶剂蒸发后为约5微米的涂层。

[0619] CE82是购自加利福尼亚州圣地亚哥(San Diego,CA)的ePlastics公司的 裸PTFE片材，用作没有任何涂层的基底。

[0620] 使用上述测试方法在72小时后评价样品的油漆拒斥性。

[0621] 水接触角和油漆拒斥性评价如下：

[0622]

实施例	上个表的制备例	水接触角			油漆拒斥性	
		$\theta_{前进}$	$\theta_{后退}$	CAH（$\theta_{前进}$-$\theta_{后退}$）	测试方法4	测试方法5 %
CE57	PE32	93	74	19	未通过	100
EX58	PE33	110	103	7	通过	15
EX59	PE34	112	105	7	通过	15
EX60	PE35	114	106	7	通过	10
EX61	PE36	114	112	2	通过	20
EX62	PE37	116	110	6	通过	5
EX63	PE38	114	106	7	通过	2
EX64	PE39	116	108	7	通过	2
EX65	PE40	116	108	8	通过	5
EX66	PE41	118	112	6	通过	2
EX67	PE42	120	1112	8	通过	90
EX68	PE43	119	112	7	通过	5
EX69	PE44	118	110	8	通过	40
EX70	PE45	115	108	7	通过	20
EX71	PE46	117	113	4	通过	1
EX72	PE47	116	107	9	通过	1
CE73	PE48	103	82	21	未通过	100
CE74	PE49	105	80	25	未通过	95
CE75	PE50	91	72	19	未通过	100
CE76	PE51	74	57	17	未通过	100
CE77	PE52	71	55	16	未通过	100
CE78	PE53	87	64	23	未通过	100
CE79	PE54	86	45	41	未通过	100
CE80	PE55	121	102	19	通过	95
CE81	PE56	121	109	12	通过	95
CE82	PTFE Sheet	111	87	24	未通过	85

[0623] 比较例83-84(CE83-CE84)和实施例85-86(EX85-EX86)

[0624] CE 83是“原样”使用的LDPE PPS 400mL容器,即,不在其内壁上 施加任何涂覆溶液。

[0625] 为了制备CE84,使用移液管按如下方式将EX85和EX86涂覆溶液施 加到喷枪油漆容器的内壁:首先用涂覆溶液润湿LDPE PPS容器的底部, 并允许溶剂在环境条件下蒸发。然后将容器倾斜90°,并且使用移液管涂覆 容器的内侧壁的条。接下来,手动旋转容器以使涂覆溶液完全润湿整个内 侧壁。通过将容器上下翻转排出过量的涂覆溶液,并使溶剂在环境条件下 蒸发至少30分钟。根据测试方法3按如下方式测定油漆拒斥性:

[0626]

实施例	上个表的制备例	空容器重量(g)	排出后油漆残留物的重量(g)	排出后每单位面积的油漆残留物的重量(g/cm^2)
CE83	无	5.82	5.96	0.021
CE84	PE48 粘结剂-PS_{250}	5.94	7.57	0.027
EX85	PE41 PS_{250}/FC-1 95/5	5.83	0.20	0.00070
EX86	PE47 Teflon® AF	5.83	0.60	0.0021

[0627] 将EX85的衬件与喷涂设备一起使用以喷涂PPG Envirobase油漆,随 后涂覆购自PPG工业公司(PPG Industries,Inc.)的商品名为高速清漆DC3000 (HIGH VELOCITY CLEARCLOAT DC3000)的清漆。可以在形成足够的膜 时均匀地施加油漆。在施加油漆时以及/或者根据不均匀的光泽度和/或颜色 来判断,没有“鱼眼”或其他不相容性相关的涂层缺陷的迹象。

[0628] 比较例87(CE87)

[0629] CE87是从“Earlex L0190”1夸脱(946mL)经PTFE涂覆的金属漆容 器”(购自佐治亚州亚特兰大家得宝(Home Depot USA Inc.,Atlanta,GA)) 的底部切出的样品。切出的样品是尺寸为2.8cm×3.2cm的矩形。油漆拒斥 性和水接触角按如下方式评价:

[0630]

油漆拒斥性	
测试方法 4	测试方法 5
未通过	95%

[0631]

水接触角		
$\theta_{前进}$	$\theta_{后退}$	CAH ($\theta_{前进}$-$\theta_{后退}$)
111	80	31

[0632] 实施例88

[0633] Norton™FEP烧杯衬件购自新罕布什尔州多佛的Welch Fluorocarbon公 司(Welch Fluorocarbon,Inc.,Dover NH)。油漆拒斥性和水接触角按如下方式 评价:

[0634]

油漆拒斥性	
测试方法 4	测试方法 5
通过	5%

[0635]

水接触角		
$\theta_{前进}$	$\theta_{后退}$	CAH ($\theta_{前进}$-$\theta_{后退}$)
119	114	5

[0636] 实施例91(EX91)

[0637] 通过如下方式制备EX91:将PE41溶液移取到衬件中并旋转衬件直到 溶液润湿容器的整个内部来涂覆PPS衬件表面。然后将经涂覆的容器上下 颠倒以排出任何过量的涂覆溶液,并在室温下保持在该倒置位置干燥2小 时。然后从侧面切割出经涂覆衬件的片,并用于油漆拒斥性测试。根据测 试方法6,用4种不同的油漆评价油漆拒斥性。

[0638] PPG Envirobase油漆与前述相同。其他油漆如下：

[0639] Spies Hecker:70体积％的WT389铂银Permahyd Hi-TEC底色漆480 和30体积％的Hi-TEC WT 6050

[0640] Glasurit:50体积％的Jet Black 90-1250底色漆和50体积％的90 Adjusting Base 93-E3

[0641] Sikkens:70体积％的Jet Black Autowave 391096和30体积％的 Autowave WB 391196

[0642] 测试结果如下：

[0643]

实施例	测试油漆	每表面积保留油漆的质量 (g/cm^2)	保留油漆的覆盖率 (%)
CE83 无涂层	PPG Envirobase	0.020	> 95%
	Spies Hecker	0.016	> 95%
	Glasurit	0.0046	> 95%
	Sikkens	0.0035	> 95%
CE87 Earlex L0190"	PPG Envirobase	0.020	> 95%
	Spies Hecker	0.015	> 95%
	Glasurit	0.0081	> 95%
	Sikkens	0.0023	> 95%
EX91	PPG Envirobase	0.001	< 5%
	Spies Hecker	< 0.001	< 5%
	Glasurit	0.001	10%
	Sikkens	< 0.001	< 5%

[0644] 注意："＜0.001"的样品因此被列出，因为实验室平衡的精度不够高，不足以测量变 化。

[0645] 比较例92(CE92、)和实施例93-95(EX93-EX95)

[0646] CE92是从PPS衬件的侧面切出的片，未经任何处理。所切出样品的尺 寸为5cm×5cm。

[0647] EX93-EX95通过如下方式制备：在260℃-280℃的温度范围内将FC1 和Marflex 1122以所需比例(对于EX93-EX95分别为0.1重量％、0.5重 量％、5重量％的FC1)熔融配混，然后使用购自德国雷士公司(Leistritz, Germany)的配备有购自威斯康辛州欧克莱尔的科罗炼公司(Cloeren Incorporated,Eau Claire,WI)的8英寸模头的共旋转18MM双螺杆挤出机将 混合物挤出成40密耳(约1mm)厚的膜。然后将挤出的膜在110℃下退火 5分钟，并切割成5cm×5cm尺寸的片，按照如下方式进行水接触角和油漆 拒斥性测试：

[0648]

实施例	水接触角		油漆拒斥性	
	$\theta_{前进}$	$\theta_{后退}$	测试方法 4	保留油漆的覆盖率 测试方法 5
CE92	105	95		
EX93	119	110	通过	20%
EX94	119	117	通过	5%
EX95	123	116	通过	5%

[0649] 在不存在膜被退火的情况下，将40密耳(约1mm)厚的膜热成形为 一次性衬件。除

了衬件材料的组成之外，衬件基本上与市售的PPS™衬件相 同。从侧面切割出片，用于用含有10重量％的2-正丁氧基乙醇和90重量％ 的去离子水代替去离子水的溶液进行与水的接触角测试。结果如下：

[0650]

实施例	FC-1熔体添加剂的浓度	水接触角			10%（按重量计）的2-正丁氧基乙醇水溶液接触角	
		$\theta_{前进}$	$\theta_{后退}$	CAH（$\theta_{前进}$-$\theta_{后退}$）	$\theta_{前进}$	$\theta_{后退}$
EX96	0.5重量%	120	107	13	73	50
EX97	1重量%	119	106	13	75	52
EX98	2重量%	120	112	8	78	62
EX99	5重量%	122	107	15	78	54

[0651] 以与前述相同的方式测试如上所述制备的几个实施例和比较例的接触 角，不同的是使用含有10重量％的2-正丁氧基乙醇和90重量％的去离子水 代替去离子水的溶液。

[0652]

样品	10%（按重量计）的2-正丁氧基乙醇水溶液接触角	
	$\theta_{前进}$	$\theta_{后退}$
CE83 未经任何处理的PPS衬件	51	21
CE87 “Earlex L0190”	47	27
CE82 Teflon PTFE片材	51	39
CE74 比较含氟聚合物	59	37
EX88 Norton™ FEP烧杯衬件	70	56
EX72 Teflon® AF	81	69
EX67	76	28
EX91 含PE41的PPS衬件 PS250/FC-1 95/5	78	72
EX94 熔融配混Marflex 1122和 0.5重量%的FC1	74	63
EX30 润滑剂浸渍的多孔层	71	69

[0653] 实施例100(EX100)-使用硅氧烷熔体添加剂的膜制备

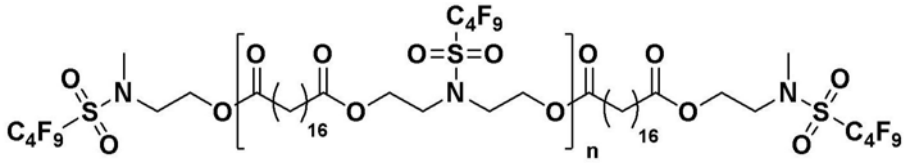
[0654] 如US 9,187,678的实施例14所述合成硅氧烷熔体添加剂(烷基聚二甲 基硅氧烷)。使用保持在190℃下的25mm双螺杆挤出机，将烷基聚二甲基 硅氧烷以15重量％的负载量配混到NA217000LDPE(德克萨斯州休斯顿的 利安德巴塞尔公司(Lyondell Basell，

Houston,TX))中。借助于受热的齿轮泵 和传输线将烷基聚二甲基硅氧烷以120℃液体递送到挤出机。将母料熔融物 通过拉条模头挤出到冷水浴中并以13.6Kg/小时的速率造粒。

[0655] 然后将这些15重量%的烷基聚二甲基硅氧烷母料球剂与NA217000 LDPE球剂以一定比率混合,得到包含在LDPE中的3重量%烷基聚二甲基 硅氧烷的球剂混合物。使用下面的过程,将该3重量%烷基聚二甲基硅氧烷 混合物依次挤出涂覆到2密耳厚的PET膜两侧上(在两侧上涂底漆,3M公 司)。将球剂共混物经由单个进料斗以20lb/h的速率送入在500°F的温度下 操作的挤出机和模头。复合挤出物离开锻模开口,并行进约10cm到达辊 隙,在此处,复合物与底漆PET接触并通过配备有橡胶和钢辊的双辊压区 进行固化。烷基聚二甲基硅氧烷/LDPE层与用于使所述层的固化加速的光 滑冷钢辊接触。50ft/min的线速度得到1密耳的挤出层厚度。最终膜构造由 夹在1密耳厚的层之间的2密耳厚PET膜构成,所述1密耳厚的层包含在 LDPE中的3重量%烷基聚二甲基硅氧烷。

[0656] 含氟化合物聚酯添加剂(FC-3)的合成

[0657] 向配备有搅拌器、加热器和Dean-Stark捕集器的圆底反应烧瓶中加入 十八烷二酸(ODDA,30克,0.095摩尔)、FBSEE(27.5克,0.071摩 尔)、MeFBSE(17.01克,0.048摩尔)、甲苯(100克)和甲磺酸(1 克)。使所得的混合物在115℃下回流15小时。当收集到所需量的水(3 克)时,将温度降至80℃。然后加入K_2CO_3(2至3克)并且将该混合物 再搅拌30分钟。FTIR分析表明不存在任何羟基峰。对该混合物进行热过 滤,并且利用旋转蒸发法去除溶剂。使用GPC和聚苯乙烯标准品测定分子 量,并且测得Mn为约2800克/摩尔,Mw为约5400克/摩尔。

[0658] 

[0659] 其中n=1至10

[0660] 涂布溶液的制备:

[0661] 在一个烧瓶中,将Estane 5703(5g)加入MEK(95g)中,并搅拌混合 物,直到Estane溶解。在单独的烧瓶中,将FC-3(5g)和MEK(95g)的混合 物搅拌并加热至65℃,直到含氟化合物溶解。通过将19克5重量%溶液与 1克热(65℃)5重量%FC-3溶液混合,制备涂覆溶液。

[0662] EX101-EX102

[0663] 使用#13Mayer棒(RD Specialties公司)将(Estane 5703/FC-3)涂覆溶液 施加到PET膜(3M公司)上。将经过涂覆的PET膜在21℃下干燥至少30 分钟(EX101)或者在110℃下干燥10分钟(EX102)。

[0664] EX103

[0665] 使用移液管将(Estane 5703/FC-3)涂覆溶液(约5mL)施加到衬件的内 部。手动旋转衬件以使衬件内部被涂层配方完全润湿,并且通过将容器上 下翻转而排出过量的涂料。然后将经涂覆的衬件在21℃下干燥至少2小 时。

[0666] 以与先前描述相同的方式测定EX100-102的接触角。以与测试方法4 相同的方式评价EX100-102的油漆拒斥性(不同的是直接测试膜的表面, 这是因为材料未涂覆在显微镜载玻片上)。结果如下:

[0667]

	水接触角			10%（按重量计）的2-正丁氧基乙醇水溶液接触角			油漆拒斥性测试方法4
实施例	$\theta_{前进}$	$\theta_{后退}$	CAH（$\theta_{前进}$-$\theta_{后退}$）	$\theta_{前进}$	$\theta_{后退}$	CAH（$\theta_{前进}$-$\theta_{后退}$）	
EX100	112	97	15	56	47	9	通过
EX101	120	99	21	77	55	22	通过
EX102	119	102	17	78	56	22	通过

[0668] 还根据如前所述的测试方法2评价EX100-102的油漆拒斥性。结果如 下：

[0669]

实施例	单位表面上的油漆质量(g/cm^2)	涂覆有油漆的表面的分数
EX100	0.00074	5%
EX101	0.00074	5%
EX102	0.0013	5%

[0670] 还根据如前所述的测试方法6，使用4cm×4cm的样品尺寸评价EX100- 102的油漆拒斥性。结果如下：

[0671]

实施例	单位表面上的油漆质量(g/cm^2)	涂覆有油漆的表面的分数
EX100	0.0035	15%
EX101	0.0031	10%
EX102	0.0090	5%

[0672] 根据测试方法3评价EX103的油漆拒斥性。在10和60分钟后，将经 过涂覆的衬件分别再次称重，并计算保留油漆的质量。测试结果如下：

[0673]

实施例	排出时间（分钟）	空衬件质量(g)	排出后油漆保留质量(g)	每表面积质量计算(g/cm^2)
未经任何处理的PPS衬件	10	5.83	6.47	0.024
	60	5.83	3.51	0.013
EX103	10	5.93	1.75	0.0066
	60	5.93	0.28	0.0011

[0674] 表面磨损测试

[0675] 制备足够尺寸(例如，6cm×2cm)的样品尺寸，并将其安装的Taber 耐磨试验机(Taber Industries 5750线性耐磨试验机)上。使用橡皮筋将摩 擦掉色测定方块(得自Testfabrics公司的AATC摩擦掉色测定方块)附接 到研磨头上。在研磨头上未放置额外的砝码。将循环速度设置为15个循环/ 分钟，并让每个基底经历2个磨耗循环(或换句话讲，使研磨头来回通过 两次)。

[0676] 在经历该表面磨耗后，测试与含有10％重量的2-正丁氧基乙醇和90％ 重量的去离子水的溶液的接触角和油漆拒斥性。

[0677]

	10%（按重量计）的2-正丁氧基乙醇水溶液接触角磨损后			磨耗后的油漆拒斥性测试方法4
实施例	$\theta_{前进}$	$\theta_{后退}$	CAH（$\theta_{前进}$-$\theta_{后退}$）	
EX100	53	45	8	通过
EX101	77	50	27	通过
EX102	77	56	21	通过
EX97	72	32	40	未通过

[0678] 通过如前所述测量与水的接触角，评价EX100-102在磨耗后的拒斥 性。结果如下：

[0679]

	水接触角 磨损后		
实施例	$\theta_{前进}$	$\theta_{后退}$	CAH（$\theta_{前进}$-$\theta_{后退}$）
EX100	109	99	10
EX101	119	85	34
EX102	120	90	30

[0680] 根据如前所述使用PPG油漆的测试方法2，评价EX100-EX102在磨耗 后的拒斥性，不同的是使用2.2cm×3.2cm基底取代4cm×4cm样品。结果如 下：

[0681]

实施例	单位表面上的油漆质量(g/cm^2) 磨损后	涂覆有油漆的表面的分数 磨损后
EX100	0.00040	<5%
EX101	0.00064	5%
EX102	0.00065	5%

[0682] 根据如前所述使用PPG油漆的测试方法6，评价EX100-EX102在磨耗 后的拒斥性，不同的是使用2.2cm×3.2cm基底取代4cm×4cm样品。结果如 下：

[0683]

实施例	单位表面上的油漆质量(g/cm^2)	涂覆有油漆的表面的分数
EX96	0.0018	10%
EX101	0.0022	30%
EX102	0.0017	10%

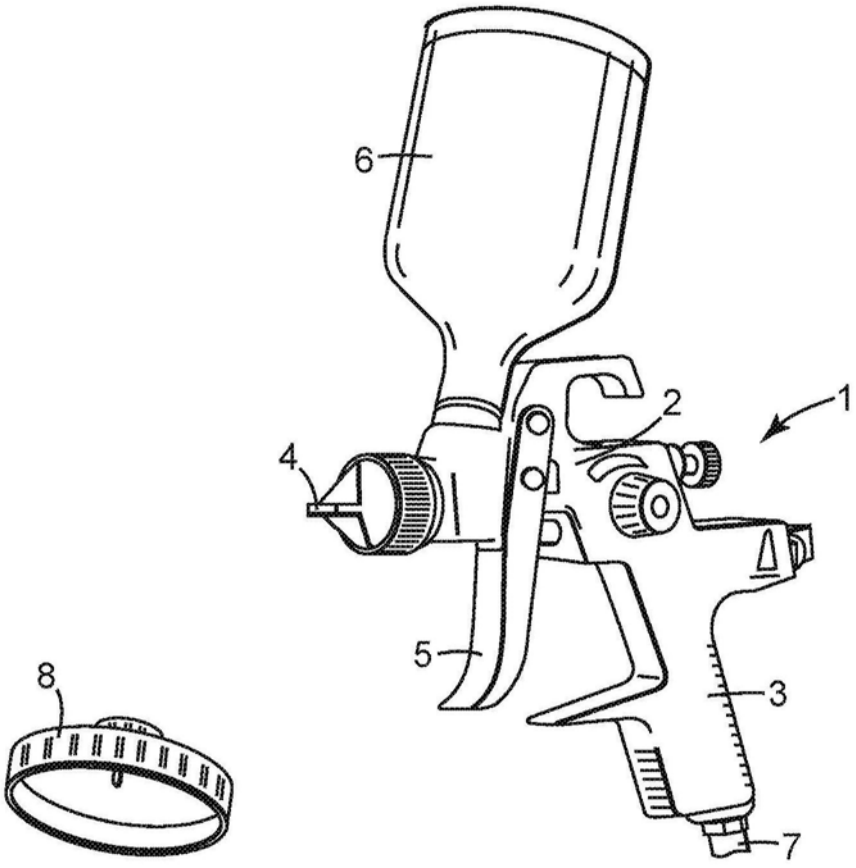


图1

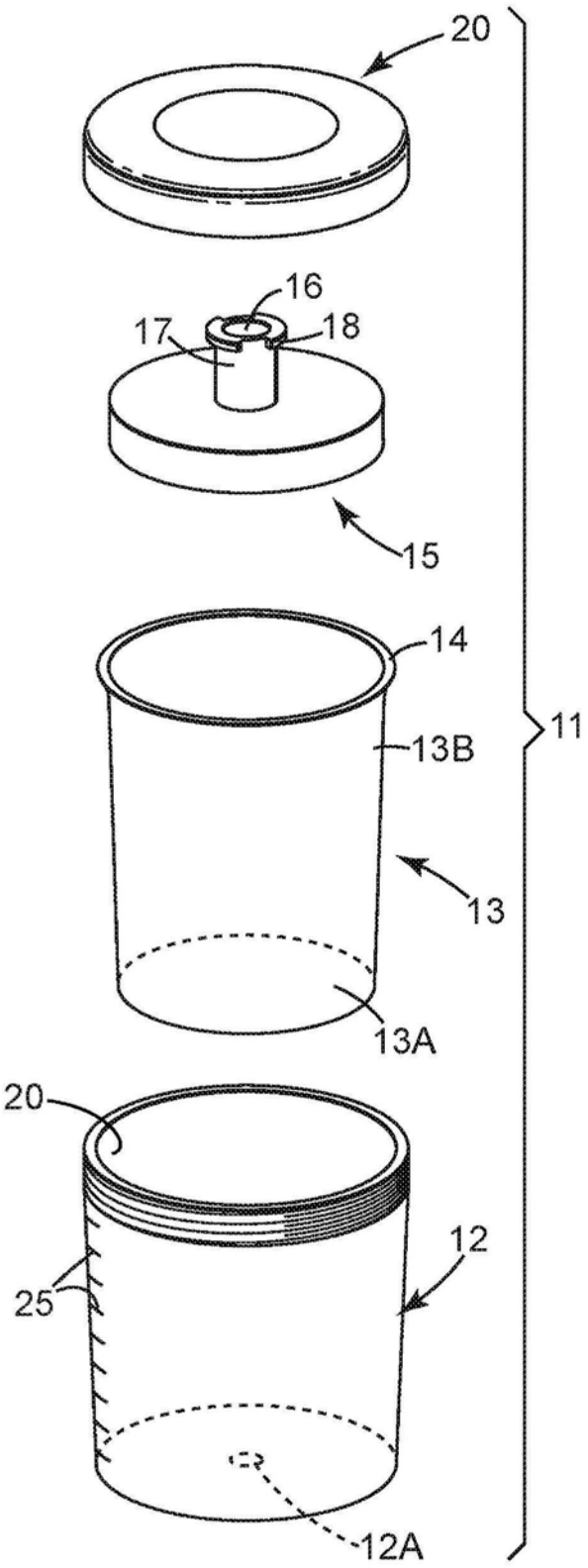


图2

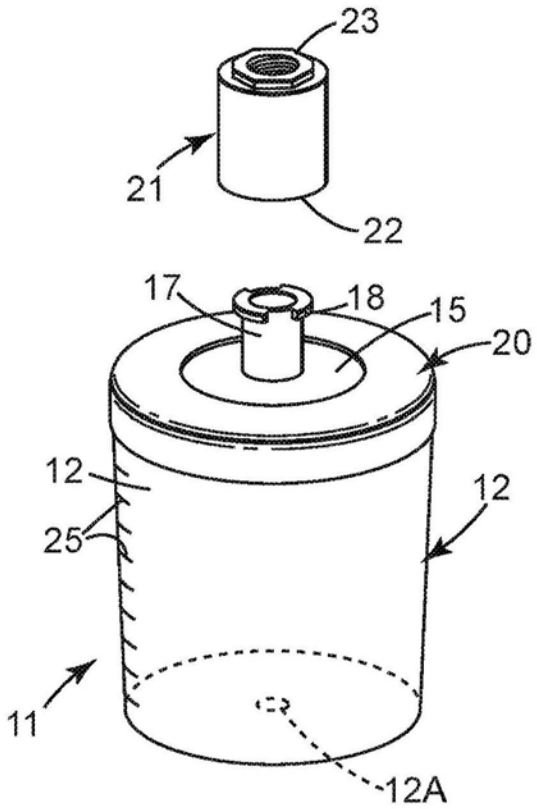

23
21
22
17
18
15
20
12
25
12
11
12A

图3

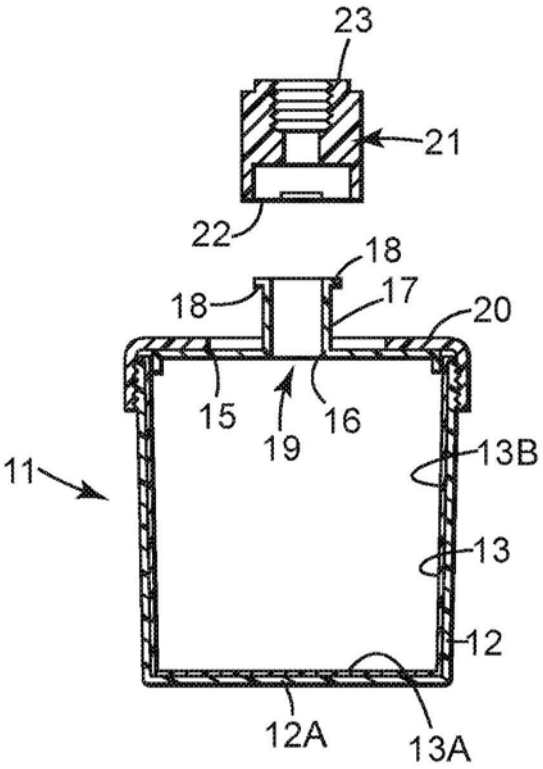

23
21
22
18
18
17
20
15
19
16
11
13B
13
12
12A
13A

图4

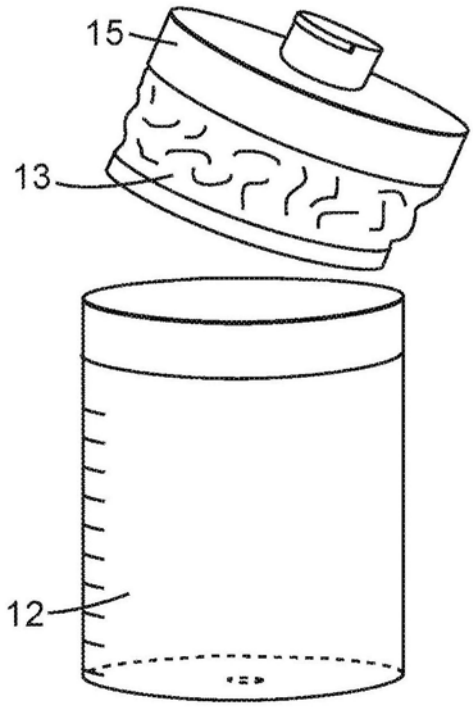


图5

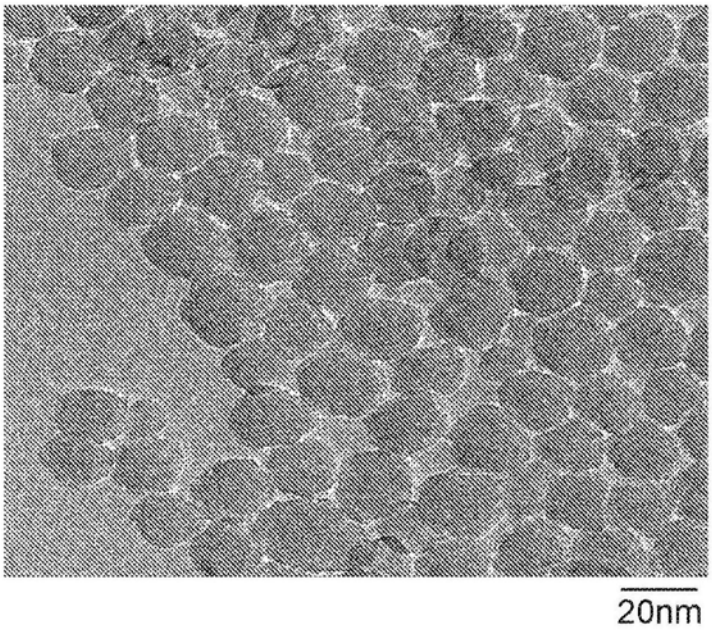


图6A

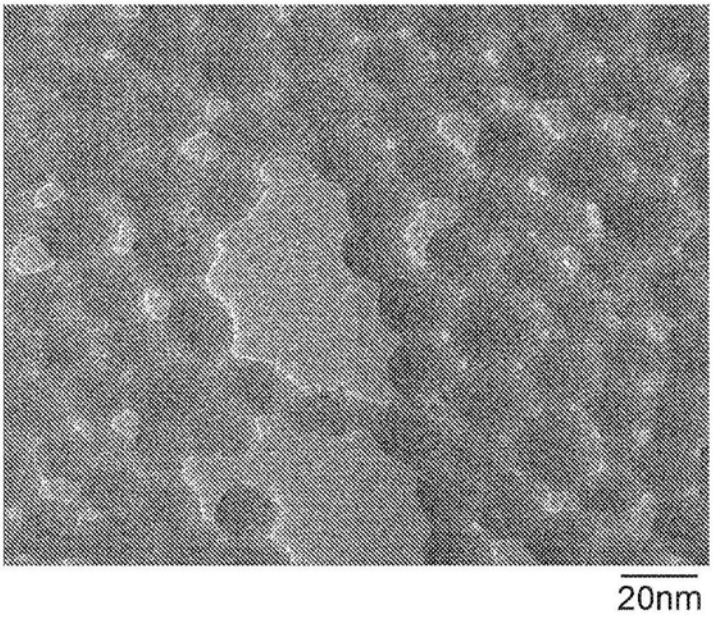


图6B

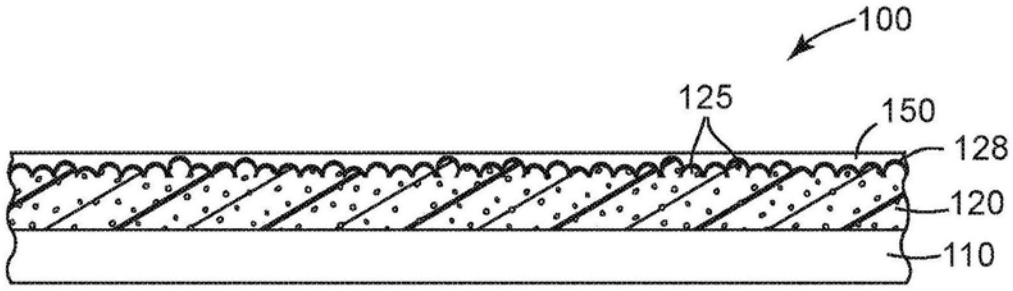


图7

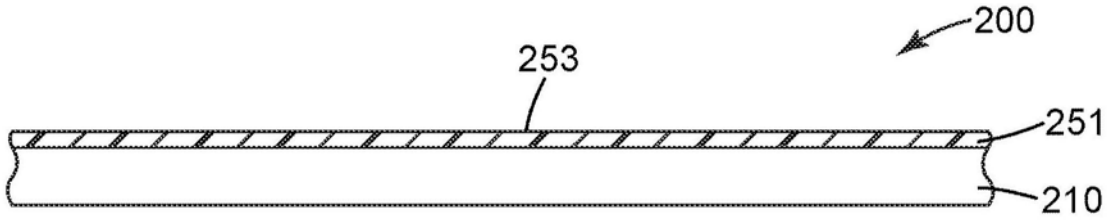


图8

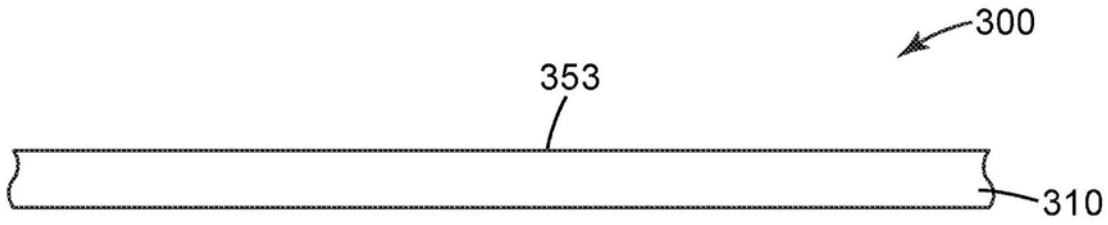


图9

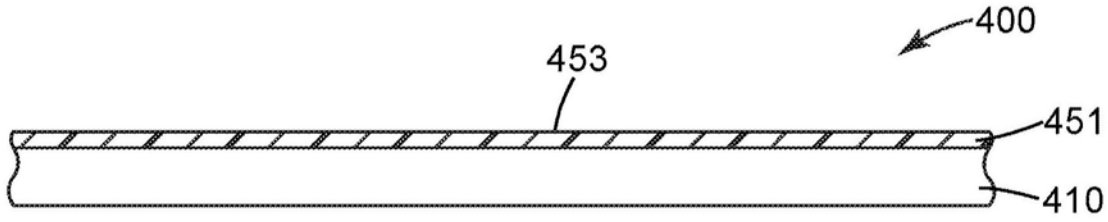


图10

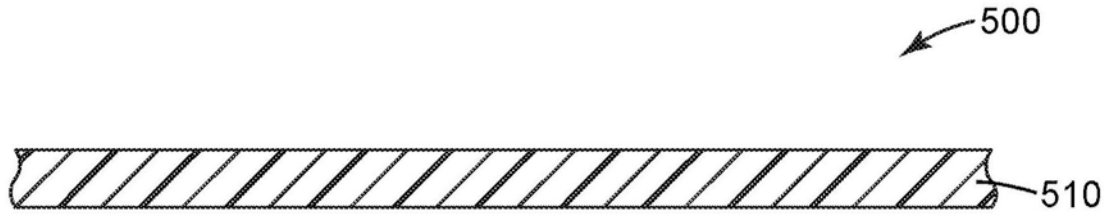


图11