



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101501046 B

(45) 授权公告日 2015.06.03

- (21) 申请号 200780030231.5
US 4633004 A, 1986.12.30, 说明书第1栏第5行至第7栏第15行.
- (22) 申请日 2007.08.06
US 5028679 A, 1991.07.02, 说明书第1栏第5行至第10栏第48行.
- (30) 优先权数据
11/467,612 2006.08.28 US
US 2001/0051678 A1, 2001.12.13, 说明书第[0001]-[0054]段.
US 2004/0047047 A1, 2004.03.11, 说明书第[0001]-[0089]段.
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日
2009.02.13
CN 1582319 A, 2005.02.16, 说明书第1页第1行至第31页第5行.
- (86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2007/075251 2007.08.06
CN 1437626 A, 2003.08.20, 说明书第1页第1段至第10页第4段.
- (87) PCT国际申请的公布数据
W02008/027697 EN 2008.03.06
- (73) 专利权人 3M 创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
审查员 张建英
- (72) 发明人 理查德·M·弗林 韦恩·W·凡
- (74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 郇春艳 樊卫民
- (51) Int. Cl.
C07F 7/18(2006.01)
- (56) 对比文件
EP 0157218 A1, 1985.10.09, 说明书第1页第1行至第6页第7行, 第11页第5-26行.
US 3950588 A, 1976.04.13, 说明书第1栏第5行至第9栏第16行.
- 权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称
全氟聚醚硅烷及其用途

(57) 摘要

本发明提供包含新型全氟聚醚硅烷的新型全氟聚醚硅烷组合物和处理基底的方法,特别是用于处理诸如陶瓷或玻璃之类的具有硬质表面的基底,用以使它们具备斥水、斥油、斥污和/或斥垢性。

1. 一种全氟聚醚硅烷, 化学式为:

$R_f[-R^1-C_2H_4-S-R^2-Si(Y)_x(R^3)_{3-x}]_y$, 其中

R_f 是一价或二价全氟聚醚基团,

R^1 是共价键、-O-、或二价亚烷基或亚芳基、或它们的组合, 所述亚烷基任选地包含一个或多个链中氧原子;

R^2 是二价亚烷基或亚芳基或它们的组合, 所述亚烷基任选地包含一个或多个链中氧原子;

Y 是可水解基团, 且

R^3 是一价烷基或芳基, x 是 1、2 或 3; 且

y 是 1 或 2。

2. 根据权利要求 1 所述的全氟聚醚硅烷, 其中 R_f 是包含选自

$-(C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2CF(Z)O)-$ 及其组合的全氟化重复单元的全氟聚醚基团, 其中 n 是 1 至 4, Z 是全氟烷基、全氟烷氧基或全氟醚基团。

3. 根据权利要求 1 所述的全氟聚醚硅烷, 其中所述全氟聚醚基团选自: $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$, 其中 m 和 p 的平均值是 0 至 50, 但条件是 m 和 p 不同时为 0;

$-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ 、 $-CF(CF_3)O-(CF_2CF(CF_3)O)_p-C_4F_8O-(CF(CF_3)CF_2O)_p-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 和 $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3-$, 其中 p 的平均值是 1 至 50。

4. 根据权利要求 1 所述的全氟聚醚硅烷, 其中 R_f 是一价全氟聚醚基团。

5. 一种制备权利要求 1 所述的全氟聚醚硅烷的方法, 包括所述化学式为 $HS-R^2-Si(Y)_x(R^3)_{3-x}$ 的巯基硅烷与化学式如下的烯属不饱和氟化化合物的自由基加成:

$R_f-(R^1-CH=CH_2)_y$, 其中

R_f 是一价或二价全氟聚醚基团,

R^1 是共价键、-O-、或二价亚烷基或亚芳基、或它们的组合, 所述亚烷基任选地包含一个或多个链中氧原子;

R^2 是二价亚烷基或亚芳基或它们的组合, 所述亚烷基任选地包含一个或多个链中氧原子;

R^3 是一价烷基或芳基, 所述亚烷基任选地包含一个或多个链中氧原子;

Y 是可水解基团, x 是 1、2 或 3, 且 y 是 1 或 2。

6. 一种涂布的制品, 包括在其表面上具有权利要求 1 所述的全氟聚醚硅烷的涂层的基底。

7. 一种涂料组合物, 包含权利要求 1 所述的全氟聚醚硅烷、有机溶剂、任选的有机或无机酸和任选的水。

8. 根据权利要求 7 所述的涂料组合物, 包含 0.01 至 50 重量%的全氟聚醚硅烷。

全氟聚醚硅烷及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及新型的全氟聚醚硅烷、包含该新型全氟聚醚硅烷的组合物以及处理基底、特别是处理诸如陶瓷或玻璃的具有硬质表面的基底的方法，这种处理使得它们具备斥水、斥油、斥污和 / 或斥垢性。本发明还涉及用于这种方法的组合物。

背景技术

[0002] 使用氟化硅烷（即，具有一个或多个氟化基团的硅烷化合物）使诸如玻璃和陶瓷的基底具备斥油和斥水性是已知的。例如，美国专利 No. 5, 274, 159 描述了可以由水溶液施加的可分解的氟化烷氧基硅烷表面活性剂。WO 02/30848 描述了包含氟化聚醚硅烷的组合物，用于使陶瓷具备斥油和斥水性。

[0003] EP 797111 公开了包含全氟聚醚基团的烷氧基硅烷化合物的组合物，用以在光学元件上形成防污层。此外，美国专利 No. 6, 200, 884 公开了固化到膜中的全氟聚醚改性之氨基硅烷的组合物，具有改善的斥水和斥油性以及抗污特性。

[0004] EP 789050 公开了氟化聚醚硅烷用于制备复合膜涂层的用途。美国专利 No. 3, 646, 085 提出了用氟化聚醚硅烷使玻璃或金属表面具备斥油和斥水性。WO 99/37720 公开了用氟化聚醚硅烷对诸如玻璃或塑料的基底上的抗反射表面提供抗污涂层。美国专利 No. 3, 950, 588 公开了氟化聚醚硅烷使诸如浴室瓷砖或炊具的陶瓷表面具备斥水和 / 或斥油性的用途。

发明内容

[0005] 本发明提供化学式如下的新型全氟聚醚硅烷：

[0006] $R_f[-R^1-C_2H_4-S-R^2-Si(Y)_x(R^3)_{3-x}]_y$ ，其中

[0007] R_f 是一价或二价全氟聚醚基团，

[0008] R^1 是共价键、-O-、或二价亚烷基或亚芳基、或它们的组合，所述亚烷基任选包含一个或多个链中氧原子；

[0009] R^2 是二价亚烷基或亚芳基或它们的组合，所述亚烷基任选包含一个或多个链中氧原子；

[0010] Y 是可水解基团，且

[0011] R^3 是一价烷基或芳基，x 是 1、2 或 3，优选为 3，且

[0012] y 是 1 或 2。

[0013] 虽然在现有技术中已知氟化硅烷组合物用于对基底进行处理，使它们具备斥油和斥水性，但仍然期望能提供进一步改进的组合物用于基底的处理，特别是处理具有硬质表面的基底，例如陶瓷、玻璃和石材，以便使它们具备斥水和斥油性并易于清洁。

[0014] 还需要对作为硬质表面的玻璃和塑料进行处理，特别是在眼科领域中，以便使它们具备抗污性，即，抵抗污、垢、油和 / 或水。有利的是，使用它们的这种组合物和方法能够产生具有改进性能的涂层。特别是，期望可以改善涂层的耐久性，包括改善涂层的耐磨性。

此外,在使用较少的洗涤剂、水或体力劳动的情况下提高这种基底的可清洁性,这不仅是最终用户的愿望,而且还对环境具有正面的影响。能够以容易和安全的方式方便地施加组合物,并且组合物与现有的制造方法相容。优选的是,组合物很容易适应实施生产待处理基底的生产过程。组合物中优选还避免使用生态有害的组分。

[0015] 本发明还提供用全氟聚醚硅烷涂布基底、特别是涂布硬质基底,从而对其提供抗污涂层的方法。在一个实施例中,本发明提供在基底上沉积全氟聚醚硅烷的方法,包括使全氟聚醚硅烷汽化并例如通过气相沉积技术将其沉积到基底上。在另一实施例中,本发明包括含有全氟聚醚硅烷和溶剂的涂料组合物,由此将涂料组合物施加到基底上,从而对其赋予抗污涂层。

具体实施方式

[0016] 本发明提供新型的全氟聚醚硅烷以及带有全氟聚醚硅烷涂层的基底。所述硅烷的化学式为

[0017] $R_f[-R^1-C_2H_4-S-R^2-Si(Y)_x(R^3)_{3-x}]_y$, 其中

[0018] R_f 是一价或二价全氟聚醚基团,

[0019] R^1 是共价键、-O-、或二价亚烷基或亚芳基、或它们的组合,所述亚烷基任选包含一个或多个链中(在链中的)氧原子;

[0020] R^2 是二价亚烷基或亚芳基或它们的组合,所述亚烷基任选包含一个或多个链中氧原子;

[0021] Y是可水解基团,且

[0022] R^3 是一价烷基或芳基, x 是 1、2 或 3, 优选为 3, 且

[0023] y 是 1 或 2。

[0024] R_f 表示一价或二价全氟聚醚基团。全氟聚醚基团可以包括直链、支链、和/或环状结构,可以是饱和的或不饱和的。它是全氟化基团,即基本上所有的 C-H 键均被 C-F 键替代。优选的是,它包括选自 $-(C_nF_{2n})-$ 、 $-(C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2CF(Z)O)-$ 以及它们的组合的全氟化重复单元。在这些重复单元中, Z 是全氟烷基、全氟烷氧基或全氟醚基团,它们都可以是直链的、支链的或环状的,优选具有约 1 至约 9 个碳原子和 0 至约 4 个氧原子。“n”至少是 1, 优选为 1 至 4。美国专利 No. 5, 306, 758 (Pellerite) 中公开了包含这些重复单元之全氟聚醚的例子。

[0025] 对于一价全氟聚醚基团(其中在上式(I)中 y 是 1), 端基可以是直链或支链的 $(C_nF_{2n+1})-$ 、 $(C_nF_{2n+1}O)-$ 或 $(X' C_nF_{2n}O)-$, 其中 X' 例如是 H、Cl 或 Br。优选这些端基是全氟化的。在这些重复单元或端基中, n 是 1 或更大, 优选为 1 至 8。二价氟化聚醚基团的优选近似平均结构包括 $-C_4F_8O-$ 、 $-C_3F_6O-$ 、 $-C_5F_{10}O-$ 、 $-C_6F_{12}O-$ 、 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$ (其中 m 和 p 的平均值是 0 至 50, 但条件是 m 和 p 不同时为 0)、 $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ 、 $-CF(CF_3)O-(CF_2CF(CF_3)O)_p-C_4F_8O-(CF(CF_3)CF_2O)_p-CF(CF_3)-$ 和 $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3-$, 其中每个 p 的平均值是 1 至 50。

[0026] 这些当中, 特别优选的近似平均结构是 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$ 、 $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ 和 $-CF(CF_3)O-(CF_2CF(CF_3)O)_p-C_4F_8O-(CF(CF_3)CF_2O)_p-CF(CF_3)-$ 。一价全氟聚醚基团的特别优选的近似平均结构包括 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 和 $CF_3O(C_2F_4O)_pCF_2-$, 其中 p 的

平均值是 1 至 50。合成时,这些化合物通常包含聚合物的混合物。

[0027] 二价 R^1 和 R^2 基团可以独立地包括可为饱和或不饱和的直链、支链或环状结构,包括亚烷基、亚芳基以及它们的组合,例如亚芳烷基和烷亚芳基。 R^1 和 R^2 基团可以包含一个或多个链中杂原子(例如,氧、氮或硫)。所述基团也可以被卤素原子取代,优选被氟原子取代,但这是不太可取的,因为这可能会导致化合物的不稳定性。

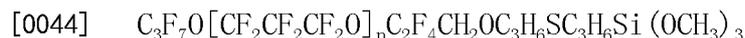
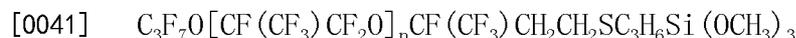
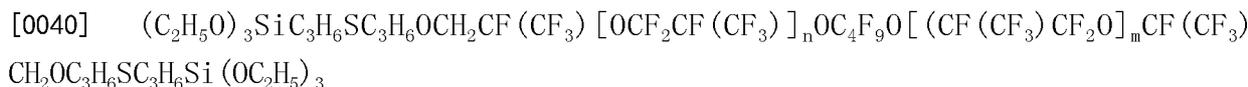
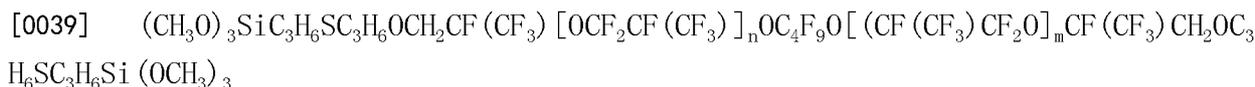
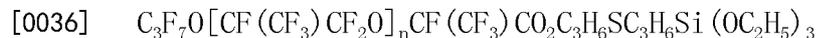
[0028] 优选的是, R^1 和 R^2 基团为烃基团,优选为直链烃基团,任选包含一个或多个链中杂原子。 R^1 和 R^2 基团的例子包括化学式为 $-(C_mH_{2m})-$ 的亚烷基,其中 m 是约 2 至约 20,以及一个或多个非相邻 $-CH_2-$ 基团被醚氧原子置换,例如 $-(C_mH_{2m})-O-(C_{m'}H_{2m'})-$,其中 m 是 2 至 20, m' 是 0 至 20,并且 $m+m'$ 是 2 至 20。

[0029] Y 在化学式 (1) 中表示可水解基团,例如卤化物、 C_1-C_4 烷氧基、酰氧基或聚氧化亚烷基基团,如 US 5, 274, 159 中所公开的聚氧化亚乙基。可水解是指 Y 基团将经历与水的交换反应,从而形成 $Si-OH$ 部分,后者可以进一步反应形成硅氧烷基团。可水解基团的具体例子包括甲氧基、乙氧基和丙氧基、氯和乙酰氧基。

[0030] R^3 是一价的烷基或芳基,并且通常是不可水解的。

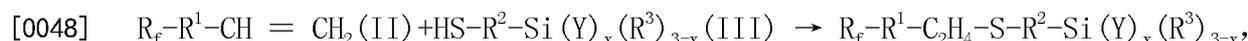
[0031] 本发明的化学式 I 的化合物适用于处理基底的组合物,其(数均)分子量为至少约 200,优选为至少约 1000。优选它们不大于约 10000。

[0032] 优选的全氟聚醚硅烷的例子包括但不限于以下的近似平均结构。重复单元的数目 n 和 m 可以变化, n 为 1 至 50,通常为 3 至 30,并且 $n+m$ 最多为 30。



[0046] 可以采用标准的技术合成化学式 I 的化合物。例如,如以下的方案所示,可以使市售或易于合成的化学式为 $HS-R^2-Si(Y)_x(R^3)_{3-x}$ 的巯基硅烷与化学式为 $R_f-R^1-CH=CH_2$ 的烯属不饱和全氟聚醚化合物化合。通过这些相同的一般技术也可以制备化学式 I 的二甲硅烷基化合物,其中 y 是 2。

[0047] 方案 I

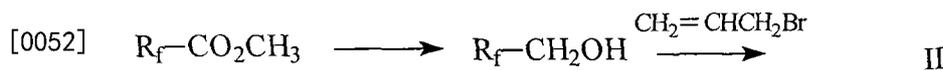


(I), 其中

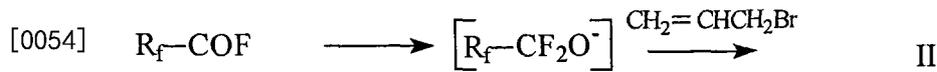
[0049] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R_f 、Y 和 x 如先前对化学式 I 的定义中所述。对于方案 1 的加成反应, 硫可以加到烯属不饱和基团的任一碳原子上, 在这种情况下 $-C_2H_4-$ 基团的结构为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0050] 可以使用自由基引发剂实现巯基硅烷 (III) 对烯属不饱和化合物 (II) 的加成。适用的自由基引发剂包括无机和有机过氧化物、氢过氧化物、过硫酸盐、偶氮化合物、氧化还原系统 (如 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的混合物), 以及自由基光引发剂, 例如 K. K. Dietliker 在 “Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints” (用于涂层、油墨和颜料的 UV 和 EB 配方的化学与技术, 第 3 卷, 276-298 页, SITA Technology Ltd., 伦敦, 1991 年) 中描述的那些。代表性的例子包括过氧化氢、过硫酸钾、叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、异丙基苯过氧化氢、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、(VAZO 67) 和偶氮二(异丁腈)(AIBN)。技术人员将会认识到, 引发剂的选择取决于具体的反应条件, 例如溶剂的选择。

[0051] 可以通过现有技术中已知的方法制备具有烯属不饱和基团的全氟聚醚化合物 (例如化学式 II)。例如, 可以使通式为 $R_f-\text{CH}_2-\text{OH}$ 的全氟化二氢醇 (通过相应的全氟化酰基氟或酯的还原制备) 与诸如烯丙基溴之类的 ω -卤代烯烃反应。

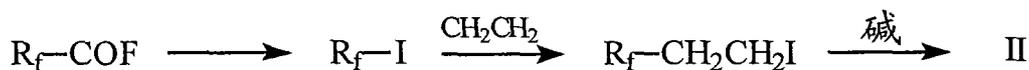


[0053] 或者, 可以通过氟离子催化的加成使全氟化酰基氟同 ω -卤代烯烃反应。



[0055] 可以这样制备其它的烯属不饱和全氟聚醚, 在没有溶剂的情况下, 使全氟聚醚碘化物、使聚(六氟环氧丙烷)在 180°C 下与碘化锂反应、在 65°C 下使用诸如过氧化苯甲酰之类的自由基催化剂与乙烯反应 (J. L. Howell 等人在《氟化学杂志》, 第 125 卷 (2004), 第 1513 页中的描述)。所得到的一级或二级碘化物然后可以经历脱碘化氢, 例如使用甲醇中的甲醇钠, 形成烯属不饱和全氟聚醚的前体。

[0056]



[0057] 全氟聚醚化合物可以通过导致全氟聚醚羰基氟的六氟环氧丙烷 (HFPO) 的低聚获得。该羰基氟可以通过本领域技术人员熟知的反应转化成酸、酸式盐、酯、酰胺或醇。然后可以使羰基氟或由此衍生的酸、酯或醇进一步反应, 从而根据已知的工序引入所需的基团。

[0058] 本领域技术人员显而易见的是, 根据化学式 (I) 的全氟聚醚的混合物可用于制备含氟组合物的氟化聚醚化合物。一般来说, 制备本发明根据化学式 (I) 的全氟聚醚的方法将导致具有不同分子量的全氟聚醚的混合物, 并且所述混合物不含 (1) 具有分子量小于 750g/mol 的全氟化聚醚部分的氟化聚醚化合物, 和 (2) 具有分子量大于 $10,000\text{g/mol}$ 的全氟聚醚部分的氟化聚醚化合物。

[0059] 使用对应于分子量大于约 $10,000\text{g/mol}$ 的全氟聚醚可能会导致处理上的问题。这些问题的原因通常是由于较高分子量的材料导致的不溶性问题, 以及由于这些较高分子量的化合物的蒸汽压低, 诸如 CVD 涂布之类的施加方法是困难的。此外, 较高分子量的氟化聚

醚衍生物的存在可能对借助于分馏的材料分离过程的效率产生相当大的影响。

[0060] 含氟组合物有利的是不含或基本上不含分子量小于 750g/mol 的全氟聚醚部分和分子量大于 5000g/mol 的全氟聚醚部分。术语“基本上不含”表示基于组合物中全氟聚醚部分的总重量而言,在所述分子量范围以外的特定全氟聚醚部分的存在量不超过 10 重量%,优选不超过 5 重量%。不含或基本上不含这些部分的组合物由于其有利于环境的特性及在进一步反应步骤中的可加工性而是优选的。

[0061] 如果需要通过气相沉积法施加化学式 I 的化合物,则全氟聚醚部分的分子量优选小于 10,000g/摩尔,更优选为 1000 至 5000g/摩尔。

[0062] 可以将源自化学式 I 的全氟聚醚硅烷的涂料施加到各种基底上,特别是施加到硬质基底上,从而使它们具备斥油、斥水和斥污性。该涂层可以是极薄的,例如为 1 至 50 个分子层,但在实践中适用的涂层可以更厚。

[0063] 虽然发明者不希望受理论的约束,但据信上式 I 的化合物经历与基底表面的缩合反应,通过化学式 I 的可水解“Y”基团的水解或置换形成硅氧烷层。在此情况下,“硅氧烷”是指 R_f 链段(即,如本文化学式 I 中的全氟聚醚链段)与之连接的 $-Si-O-Si-$ 键,通过有机连接基(例如本文化学式 I 中的 R^1 和 R^2 基团)与硅原子键合。

[0064] 由包含式 I 化合物的全氟聚醚硅烷涂料组合物制备的涂层包含全氟聚醚硅烷本身,以及由与预定基底的表面键合所产生的硅氧烷衍生物。该涂层还可以包含未反应的或未缩合的“ $-Si-Y$ ”基团。该组合物可进一步包含诸如低聚全氟聚醚单氢化物、起始材料以及全氟聚醚醇和酯之类的非硅烷材料。同样,气相沉积的全氟聚醚硅烷可以包含化学式 I 的硅烷本身,以及由与基底表面的反应所产生的硅氧烷衍生物。

[0065] 在一个实施例中,本发明提供包含全氟聚醚硅烷醇、溶剂及任选的水和酸的涂料组合物。为了对诸如陶瓷之类的多种基底实现良好的耐久性,本发明的组合物优选包含水。因此本发明提供一种涂布的方法,包括提供使基底与包含式 I 的全氟聚醚硅烷和溶剂的涂料组合物接触的步骤。涂料组合物可以还包含水和酸。在一个实施例中,所述方法包括使基底与包含式 I 的硅烷和溶剂的涂料组合物接触,随后使基底与含水的酸接触。

[0066] 当有水时,相对于化学式 I 的硅烷的重量而言,水的量通常在 0.1 至 20 重量%之间,优选在 0.5 重量%至 15 重量%之间,更优选在 1 至 10 重量%之间。

[0067] 除了水之外,本发明的组合物还可以包含有机或无机酸。有机酸包括:乙酸、柠檬酸、甲酸等;氟化的有机酸,例如 CF_3SO_3H 、 $C_3F_7CO_2K$ 或可以由化学式 $R_f^2[-(L)_a-Z]_b$ (IV) 表示的那些,其中 R_f^2 表示一价或二价全氟烷基或全氟聚醚基团,L 表示有机二价连接基团,Z 表示酸基团,例如羧酸、磺酸或磷酸基团;a 是 0 或 1, b 是 1 或 2。

[0068] 合适的 R_f^2 基团的例子包括上述针对 R_f 给出的那些。化学式 (IV) 的有机酸的例子包括可商购自杜邦公司 (DuPont) 的 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2)_{10-30}CF(CF_3)COOH$ 或 $CF_3(CF_2)_2OCF(CF_3)COOH$ 。无机酸的例子包括硫酸、盐酸等。相对于硅烷的重量而言,组合物中包含的酸量通常为约 0.01 至 10 重量%,更优选为 0.05 至 5 重量%。

[0069] 可以将酸配制到涂料组合物本身当中,或者在用全氟聚醚硅烷涂布之后,可以将涂布的基底浸入到酸溶液当中,从而实现硅氧烷层的形成。

[0070] 用于多种基底的发明的涂料组合物可以包含一种或多种有机溶剂。所使用的有机溶剂或有机溶剂的共混物必须能够溶解至少 0.01 重量%的式 I 的全氟聚醚硅烷。此外,

溶剂或溶剂的混合物可以具有至少 0.1 重量%的对水的溶解度和至少 0.01 重量%的对酸的溶解度。如果有机溶剂或有机溶剂的混合物不符合这些标准,则可能无法获得氟化硅烷、溶剂和任选的水和酸的均匀混合物。虽然这种非均匀的组合物也可用于对基底进行处理,但由此得到的涂层通常不具有所需的斥油 / 水性,不具有充分的耐久性能。

[0071] 合适的有机溶剂或溶剂的混合物可选自:烷烃、芳族溶剂;脂肪醇,如甲醇、乙醇、异丙醇;酮,如丙酮或甲基乙基酮;酯,如乙酸乙酯、甲酸甲酯,和醚,如二异丙基醚。

[0072] 氟化溶剂可以单独使用,或者与有机溶剂组合使用,用以提高全氟聚醚硅烷的溶解度。这种氟化溶剂通常不适合独自使用,因为如果有的话,可能不符合对水和酸的溶解度要求。通常情况下,可以首先由氟化溶剂涂布全氟聚醚硅烷,然后相继地使之与含水的酸接触。

[0073] 氟化溶剂的例子包括:氟化烃,如购自 3M 公司的全氟己烷或全氟辛烷;部分氟化的烃,如购自苏威公司 (Solvay) 的五氟丁烷或购自杜邦公司的 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$;氢氟醚,包括烷基全氟烷基醚,如分别以商品名 Novec™ HFE 7100 和 Novec™ HFE 7200 购自 3M 公司的甲基全氟丁基醚或乙基全氟丁基醚。可以使用这些材料与有机溶剂的各种共混物。

[0074] 一种特别优选的基底是抗反射基底。抗反射 (AR) 表面是通过在由玻璃或塑料制成的基底上真空沉积或溅射金属氧化物薄膜制备的基底,适用于眼科装置和电子设备的显示装置。这种金属氧化物膜是相对多孔性的,由粒子簇构成,形成相对粗糙的外形。这种涂层有助于减少眩光和反射。当它们用于眼科护目镜时可以减少眼睛疲劳。当它们为导电涂层时,它们也有助于减少静电释放和电磁辐射。因此,这些涂层的一个应用就是提供对比度增强和抗反射性能,从而提高诸如电脑显示器之类的显示装置的可读性。抗反射基底描述在美国专利 No. 5, 851, 674 中。

[0075] 用于抗反射涂层的各种抗污涂层是已知的。例如, U. S. 6, 906, 115 (Hanazawa 等人) 和 U. S. 6, 183, 872 (Tanaka 等人) 都描述了可以施加到诸如眼镜片之类的抗反射基底上的含硅有机氟聚合物。然而,已经注意到这种抗污涂层不利地影响眼镜片制造中的磨削操作。转让给 Essilor International 的美国申请公开 No. 2003/004937 中指出,即使对于最有效的疏水和 / 或斥油性涂层而言,接口垫 / 凸形表面处的粘附力也发生改变或受到损害。同一参考文献中试图通过提供临时保护性涂层来克服这些商业涂料所固有的问题,所述临时保护性涂层具有至少 $15\text{mJoules}/\text{m}^2$ 的表面能,这样使得在磨削操作期间可以固定镜片不滑移。

[0076] 在许多实施例中,本发明还克服了已知的现有涂层之缺陷,其中可以用本发明的全氟聚醚硅烷涂布抗反射镜片,并使之固定在镜片边缘切割 / 磨削装置中,从而不必需要如美国申请公开 No. 2003/004937 中所描述的临时层。因此,本发明提供眼镜片的边缘切割方法,即通过提供具有抗反射涂层和其上的化学式为 I 的全氟聚醚硅烷的涂层的眼镜片,包括对镜片分块并对镜片进行边缘切割。可以在没有临时保护性涂层的情况下实施该方法。

[0077] 溅射的金属氧化物抗反射涂层通常是耐久性的和均匀的。另外,它们的光学特性是可以控制的,这使得它们是非常理想的。它们还具有非常高的表面能和折射率。然而,溅射的金属氧化物表面的高表面能使得其易被有机杂质(例如皮肤油)污染。表面污染物的存在导致金属氧化物涂层的抗反射性能的主要退化。此外,由于高折射率的原因,表面污染

物对于最终使用者而言变得非常地显而易见。

[0078] 本发明在相对耐久性的且更耐污染的抗反射表面上提供斥油、斥水和斥污性涂层,克服了现有技术涂层的边缘磨削过程方面的缺陷。本发明在一个实施例中提供用于制备抗反射制品的方法及组合物,所述抗反射制品包括具有抗反射表面的基底和其上沉积的不到约 200 埃厚的抗污涂层。该抗污涂层包括全氟聚醚硅氧烷膜,该膜的厚度基本上不会使抗反射制品的抗反射性能发生变化。

[0079] 抗污涂层的总涂层厚度通常大于一个单层(通常大于约 15 埃厚)。也就是说,本发明的抗污涂层的厚度可以为至少约 20 埃,优选为至少约 30 埃。一般来说,厚度小于约 200 埃,优选小于约 100 埃。涂层材料的存在量通常基本上不会使抗反射制品的抗反射特性发生变化,也就是说,抗反射性与没有全氟聚醚硅烷涂层的相同制品相比相差不到约 0.5% 单位。

[0080] 通过本发明的方法制备的光学制品包括诸如玻璃或有机聚合物基底之类的基底、抗反射组合物和得自化学式为 I 的全氟聚醚硅烷的抗污涂层,所述基底任选具有涂底漆的表面,其上涂布任选的粘附力增强涂层。

[0081] 用于抗反射制品的合适的透明基底包括玻璃和透明的热塑性材料,例如聚(甲基)丙烯酸酯,聚碳酸酯,聚硫氨基甲酸酯,聚苯乙烯,苯乙烯共聚物,如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和丙烯腈-苯乙烯共聚物,纤维素酯,特别是醋酸纤维素和醋酸-丁酸纤维素共聚物,聚氯乙烯,聚烯烃,如聚乙烯和聚丙烯,聚酰亚胺,聚苯醚,以及聚酯,特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯。术语“聚(甲基)丙烯酸酯”(或“丙烯酸系”)包括通常被称为浇注丙烯酸片、拉伸丙烯酸的材料、聚(甲基丙烯酸甲酯)“PMMA”、聚(甲基丙烯酸酯)、聚(丙烯酸酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-共-丙烯酸乙酯)等。基底的厚度可以变化,然而对于柔性的有机膜来说通常为约 0.1mm 至约 1mm。此外,有机聚合物基底可以由多种不同的方法制成。例如,可以挤出热塑性材料,然后切成所需的尺寸。可以对其进行模制以形成所需的形状和尺寸。另外,可以进行槽浇,随后加热和拉伸,从而形成有机聚合物基底。

[0082] 其上沉积抗反射涂层的基底可以包括涂底漆的表面。可以通过施加诸如丙烯酸层之类的化学底漆层产生涂底漆的表面,或者通过化学蚀刻、电子束照射、电晕处理、等离子体蚀刻或共挤出粘附促进层。这种涂底漆的基底是市售的。例如,涂以含水丙烯酸酯乳胶底漆的聚对苯二甲酸乙二醇酯基底可购自北卡罗来纳州霍普韦尔的帝国化学工业薄膜公司(Imperial Chemical Industries Films, Hopewell, N.C.)。

[0083] 为了提高抗反射涂层与基底之间的粘附力,基底还可以包括粘附力增强涂层。这种涂料是市售的。粘附力增强涂层用于柔性有机聚合物基底是特别可取的。除了增强抗反射涂层对涂底漆或未涂底漆的有机聚合物基底的粘附力之外,粘附力增强涂层还可以通过提高抗反射涂层的抗擦伤性而提高柔性有机聚合物基底上的抗反射涂层的耐久性。

[0084] 可以采用多种涂布方法将本发明的组合物施加到任意的基底上,例如喷涂、刮涂、旋涂、浸涂、液面弯曲式涂布、流涂、辊涂等。施加本发明的全氟聚醚硅烷混合物的优选涂布方法包括喷涂施加。通常可以在室温条件下(通常约 20 至 25°C)使待涂布的基底与涂料组合物接触。

[0085] 可以将涂料组合物施加到例如 60 至 150°C 温度预热的基底上。这对于工业生产来说是特别有意义的,由此例如瓷砖在生产末端烘焙箱中出来后可以立即对其进行处

理。经涂敷操作后,可以在常温或高温(如 40 至 300℃)下对经处理的基底进行干燥和固化,处理的时间足以使之干燥。为了消除过量的材料,该处理可能还需要打磨的步骤。

[0086] 在基底为抗反射涂层的情况下,例如在光学镜片中,除了采用溶液涂布的技术之外,可以通过气相沉积技术沉积全氟聚醚硅烷。全氟聚醚硅烷汽化的条件可以根据抗污的全氟聚醚硅烷的结构和分子量而变化。在本发明的一些实施例中,汽化可以在不到约 0.01 托、不到 10^{-4} 托或甚至 10^{-5} 托的压力下发生。在本发明的实施例中,汽化可以在至少约 100℃ 或 200℃ 以上或 300℃ 以上的温度下发生。有利的是,已经发现,与诸如 U. S. 6, 991, 826 (Pellerite 等人) 中公开的那些其它抗污涂层相比,这里的全氟聚醚硅烷可以在较低的温度下进行气相沉积。

[0087] 气相沉积方法可以减少抗反射制品的表面通过另外的处理和暴露于环境造成污染的机会,相应地导致产率损失较低。此外,由于通常采用气相沉积施加抗反射涂层,因此更有效的是在同一个真空室中通过相同的方法施加全氟聚醚硅烷。因此,本发明的方法能够在类似于工业中的其它施加所应用的处理条件下将抗污组合物施加到抗反射镜片上,投资设备的成本降低,排除了使用溶剂的必要性。

[0088] 在一个实施例中,汽化包括将全氟聚醚硅烷和抗反射基底放入室中、降低室内的压力和加热全氟聚醚硅烷。全氟聚醚硅烷通常保存在坩埚中,但在一些实施例中,将硅烷吸收到诸如陶瓷颗粒之类的多孔基质中,并在真空室中加热所述颗粒。在优选的实施例中,抗反射基底包括抗反射眼镜片。此外,抗反射眼镜片可以包括聚碳酸酯树脂和聚碳酸酯树脂表面上的抗反射涂层。

[0089] 本发明还提供在涂抗反射层的眼镜片上沉积全氟聚醚硅烷的方法,包括使化学式为 I 的全氟聚醚硅烷汽化和将全氟聚醚硅烷沉积到涂抗反射层的眼镜片上,其中将全氟聚醚硅烷放在第一室中,将涂抗反射层的眼镜片放在第二室中,所述第二室与第一室相连,以便使从第一室中汽化的全氟聚醚硅烷能够沉积到第二室中的涂抗反射层的眼镜片上。在本发明的另一方面中,可以使第二室保持常温而加热第一室。

[0090] 本发明还提供将全氟聚醚硅烷沉积到抗反射基底上的方法,所述方法可以包括将硅烷和抗反射基底放入到同一个室当中、加热全氟聚醚硅烷和降低室中的压力。在一些情况下,对于一些基底来说,可以将抗反射基底和全氟聚醚硅烷加热到相同的温度。

[0091] 在又一个方面中,本发明提供制备抗反射制品的方法,包括将抗反射层沉积到透明基底的表面上和将化学式为 I 的全氟聚醚硅烷气相沉积到抗反射层的表面上,其中全氟聚醚部分的平均分子量为约 750 至约 5000,优选为 1000 至 3000g/ 摩尔。

[0092] 其它适用的基底包括陶瓷、玻璃、金属、天然和人造石材、热塑性材料(例如聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、诸如苯乙烯丙烯腈共聚物之类的苯乙烯共聚物、聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯)、油漆(例如基于丙烯酸系树脂之类的那些)、粉末涂层(例如聚氨酯或混合型粉末涂层)和木材。可以用本发明的全氟聚醚溶液对各种制品进行有效的处理,从而在其上提供斥水和斥油性涂层。例子包括瓷砖、浴缸或便器、玻璃淋浴面板、建筑玻璃、各种车辆部件(如反光镜或挡风玻璃)、玻璃和陶瓷或釉陶材料。

[0093] 能够用全氟聚醚硅烷涂料组合物处理的合适的基底包括具有硬质表面的基底,优选带有能够与根据化学式 (I) 的全氟聚醚硅烷进行反应的官能团。优选的是,基底表面的这种反应性是通过活性氢原子提供的。当不存在这种活性氢原子时,可以首先在含氧的等

离子体或在电晕气氛中对基底进行处理,使之对全氟聚醚硅烷具有活性。

[0094] 适用的基底包括那些硅质基底,包括陶瓷、釉陶、玻璃、混凝土、灰泥、灌浆和天然及人造石材。可以用本发明的全氟聚醚硅烷对各种制品进行有效的处理,从而在其上提供斥水和斥油性涂层。例子包括瓷砖、浴缸或便器、玻璃淋浴面板、建筑玻璃、各种车辆部件(如反光镜或挡风玻璃)以及陶瓷或釉陶材料。用本发明的组合物处理眼科用的玻璃是特别有利的,例如处理玻璃镜片。

[0095] 对基底进行处理的结果使得处理过的表面变得不容易容纳污垢,由于处理过的表面具有斥油和斥水的性质,因此更容易进行清洁。即使长期暴露或使用以及反复清洁也可以保持这些理想的性能,因为通过本发明的组合物可以使经处理的表面获得高度的耐久性。

[0096] 为了获得最佳的特性,特别是耐久性,可以在施加本发明的组合物之前对基底进行清洁。也就是说,在进行涂布之前,待涂布的基底表面上应基本不含有机污染物。清洁技术取决于基底的类型,例如包括使用诸如丙酮或乙醇之类的有机溶剂的溶剂清洗步骤。

[0097] 涂料组合物通常是相对稀释的溶液,包含 0.01 至 50 重量%、更优选为 0.03 至 3 重量%、最优选为 0.05 至 1.0 重量%的全氟聚醚硅烷。应当选择溶剂和任选的水及酸的比例,以便获得均匀的混合物。

[0098] 为便于制造和出于考虑成本的原因,通常是在使用前不久通过稀释化学式为 (I) 的全氟聚醚硅烷之浓缩物来制备本发明的涂料组合物。浓缩物通常包括化学式为 (I) 的全氟聚醚硅烷在有机溶剂中的浓溶液,在这种浓缩物中没有水和 / 或酸。浓缩物应该可以稳定若干周,优选可以稳定至少 1 个月,更优选可以稳定至少 3 个月。已发现化学式为 (I) 的全氟聚醚硅烷可以很容易地以高浓度溶解在有机溶剂中。

[0099] 可以采用多种涂布方法施加本发明的组合物,除了先前描述的气相沉积技术外,例如可以采用喷涂、刮涂、旋涂、浸涂、液面弯曲式涂布、流涂、辊涂等。一种施加全氟聚醚硅烷涂料组合物的涂布方法是喷涂施加。辊涂可以包括将涂料组合物供给至刮粉刀、将涂料组合物从刮粉刀转移至凹版辊和将涂料组合物从凹版辊施加到基底的抗反射表面上。其可以还包括涂布抗污涂料组合物的步骤还包括对与基底表面相对的表面应用软辊。

[0100] 通常可以在室温条件下(通常约 25 至 200°C)使待涂布的基底与涂料组合物接触。或者,可以将混合物施加到经例如 60°C 至 150°C 温度预热的基底上。这对于工业生产来说是特别有意义的,由此例如瓷砖在生产末端烘焙箱中出来后可以立即对其进行处理。经涂敷操作后,可以在常温或高温(如 40 至 300°C)下对经处理的基底进行干燥和固化,处理的时间足以使之干燥。为了消除过量的材料,该处理可能还需要打磨的步骤。

[0101] 实例

[0102] 以下实例用于进一步说明本发明的目的和优点,但不应该将在这些实例中列举的具体材料及其量以及其它的条件和细节理解为对本发明的不当限制。这些实例仅仅是用于示例的目的,不是要限制所附权利要求的范围。

[0103] 除另指出外,在实例以及说明书的其余部分中的所有份数、百分比、比例等均是按重量计的。除另指出外,所使用的溶剂及其它试剂均得自密苏里州圣路易斯的西格玛-奥尔德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)。

[0104] 测试方法

[0105] 核磁共振 (NMR)

[0106] ^1H 和 ^{19}F NMR 波谱在 Varian UNITYplus 400 傅立叶变换 NMR 波谱仪 (可得自加利福尼亚州帕洛阿尔托的 Varian NMR 仪器公司 (VarianNMR Instruments, Palo Alto, CA)) 上操作。

[0107] 气相色谱 / 质谱 (GCMS)

[0108] GCMS 样品在例如 Finnigan TSQ7000 质谱仪 (可得自马萨诸塞州沃尔瑟姆的热电子公司 (Thermo Electron Corporation, Waltham, MA)) 上操作。

[0109] 气相色谱 (GC)

[0110] GC 样品在得自加利福尼亚州帕洛阿尔托的安捷伦技术公司 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) 的惠普 6890 系列气相色谱仪上操作。

[0111] IR 光谱 (IR)

[0112] IR 光谱在得自马萨诸塞州沃尔瑟姆的热电子公司的 Thermo-Nicolet, Avatar 370FTIR 上操作。

[0113] 实例 1

[0114] 制备 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0115] 中间醇的制备如下:将异丙醇(200克)放入备有顶置式搅拌器、温度传感器和滴液漏斗的 0L 三颈圆底烧瓶中,用水 / 冰浴使之冷却到 $< 10^\circ\text{C}$ 。以若干次小部分的方式加入硼氢化钠(34克,0.9摩尔)。在氮气氛下搅拌的同时滴加 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ (900克, $M_n = 1262$, 0.71摩尔)。温度保持在 0°C 至 10°C 之间。酯的添加在大约一小时内完成。酯的添加完成后不断地搅拌反应,同时保持温度在 0°C 至 10°C 之间。然后将反应混合物暖至室温并搅拌过夜。

[0116] 在室温下将 20 重量%的氯化铵水溶液 600mL 滴加到增稠的混合物中。添加完成时,采用冷却浴使温度保持在 45°C 以下。在加入所有的 NH_4Cl 溶液后,在室温下搅拌混合物约 30 分钟,然后使之进行相分离。除去上面的含水层,下面的醇相用 500mL 分次的去离子水洗涤三次。通过使用旋转蒸发器在 60°C 下减压蒸馏除去残留的溶剂,得到 884 克中间物(无色油)。

[0117] 中间烯丙基醚制备如下:

[0118] 将 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (200克, $M_n = 1234$, 0.16摩尔)放入到备有搅拌棒、温度传感器和冷凝器的 2L 三颈圆底烧瓶中。加入叔丁醇(400克),接着是叔丁醇钾(20克,0.18摩尔),以小部分分次添加。在氮气氛下将反应混合物加热至 40°C 。初始浑浊的混合物澄清为透明的溶液。一次添加烯丙基溴(21.6克,0.18摩尔)。然后在氮气氛下将浑浊的反应混合物加热到 40°C 达 18 小时,然后将包含未溶盐的反应混合物冷却到室温,并用 500mL 去离子水、接着是 250mL 2N HCl 和 500mL 去离子水进行稀释。搅拌混合物 30 分钟,使层分离。轻倒出水相。有机相用 1L 去离子水再洗涤两次。加入 250mL HFE-7100(以商标名 NovecTM HFE-7100Fluid 得自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司)以溶解产物。在分液漏斗中使有机相与剩余的水分离,在 60°C 真空条件下通过旋转蒸发除去过量的 HFE-7100,得到 212 克产物烯丙基醚的无色油: $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

[0119] 于氮气下在配有热电偶温度探针、磁力搅拌棒和充水冷凝器的 250mL 圆底烧瓶中合并产物烯丙基醚(24克,0.019摩尔, $M_n = 1274$, 由低聚化合物的混合物组成, n 值范

围是约 3 至约 8)、 $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (3.7 克, 0.019 摩尔, 得自马萨诸塞州瓦德希尔的阿尔法埃莎公司 (AlfaAesar, Ward Hill, MA))、乙酸乙酯 (60g) 和 2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈) (VazoTM 64, 0.12 克, 得自特拉华州威明顿的杜邦公司 (Du Pont deNemours & Co., Wilmington, DE))。然后将混合物脱气四次, 加热回流, 在该温度下保持 16 小时, 在此期间反应溶液变得完全均匀。在干冰 / 丙酮浴中冷却溶液, 所述干冰 / 丙酮浴引起相分离。除去上面的乙酸乙酯相, 下面的剩余相用 FC72TM (全氟己烷, 得自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司) 进行提取, 含氟化合物下相与残留的乙酸乙酯分离, 随后通过旋转蒸发除去 FC72TM。IR 光谱 (Thermo-Nicolet, Avatar 370FTIR, 得自马萨诸塞州沃尔瑟姆的热电子公司) 与预期的硅烷是一致的。

[0120] 实例 2

[0121] 制备 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$

[0122] 基本上如 US 3, 242, 218 中所述, 使六氟环氧丙烷低聚, 得到酰氟混合物 ($\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COF}$), 如 US 6, 923, 921 中所述进行分馏以除去低沸点的低聚物。向酰氟混合物 (87 克, $M_n = 1180$) 中一次加入烯丙醇 (12.8 克, 0.22 摩尔), 混合物 (初始放热后) 在室温下搅拌 18 小时。用丙酮稀释反应混合物, 分离不溶性含氟化合物下相, 用等体积的丙酮再次洗涤。通过旋转蒸发除去含氟化合物相中的剩余丙酮, 得到 81.1 克油。IR 光谱显示出在 1787.4cm^{-1} 处的烯丙酯的羰基带。通过 GC (惠普 6890 系列气相色谱仪, 得自加利福尼亚州帕洛阿尔托的安捷伦技术公司) 的混合物分析表明, 起始的酰氟组分完全消失, 出现烯丙酯 ($\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 的新的系列峰。有大约 8% 的其中 COF 基团被氢取代的系列低聚物, 该材料不经进一步纯化即用于下一步骤。

[0123] 于氮气下在配有热电偶温度探针、磁力搅拌棒和充水冷凝器的 250mL 圆底烧瓶中合并 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (50 克, 0.041 摩尔)、 $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (9.6 克, 0.049 摩尔, 得自马萨诸塞州瓦德希尔的阿尔法埃莎公司)、2-丁酮 (60 克) 和 2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈) (VazoTM64, 0.16 克, 得自特拉华州威明顿的杜邦公司 (Du Pont deNemours & Co., Wilmington, DE))。脱气后将混合物加热到 79°C 达 16 小时, 然后冷却到室温。加入 FC72TM (约 50mL) 并分离下相, 用丙酮洗涤一次以除去过量的巯基硅烷。通过旋转蒸发除去溶剂, 得到 50.1 克浅黄色油。通过 ¹H-NMR (Varian UNITYplus 400 傅立叶变换 NMR 波谱仪, 得自加利福尼亚州帕洛阿尔托的 Varian NMR 仪器公司) 分析该产物, 发现其为 45% 的酯 / 硅烷和 40% 的起始材料烯丙酯与约 15% 的相应氢化物的混合物。随后再用 20 克巯基硅烷在与上述相同的反应条件下对混合物进行处理, 得到最终组合物, 其为 81% 的所需硅烷、0.6% 的起始烯丙酯和 18% 的氢化物。

[0124] 实例 3

[0125] 制备 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{SC}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{OC}_2\text{F}_4)_n(\text{OCF}_2)_n\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0126] 在备有热电偶、滴液漏斗和顶置式搅拌器的 1L 的 3 颈圆底烧瓶中将 FomblinTMZDOL 全氟聚醚二醇 (157 克, $\text{EW} = 950$, 得自得克萨斯州休斯敦的苏威苏莱克斯 (Solvay Solaxis) 公司) 溶解在 HFETM7100 (150mL) 与二甲氧基乙烷 (100mL, 得自密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇 (Sigma-Aldrich) 公司) 的混合物中。向该混合物中加入氢氧化钾 (14.0 克, 溶于 9mL 水), 将混合物加热到 40°C 至 50°C 之间, 搅拌一小时。加入四丁基溴化铵 (3.0 克, 溶于 1mL 水), 接着在约一小时的时间里滴加烯丙基溴 (31 克, 得自密苏里州圣

路易斯的西格玛-奥尔德里奇公司)。然后在 45°C 下搅拌反应混合物 16 小时。连接蒸馏头并蒸馏溶剂和水,直到瓶温达到约 120°C。然后冷却反应混合物,施加 0.02 大气压 (15mmHg) 的真空,再将温度提高到约 120°C。混合物在此温度下保持约一小时。冷却至室温后,加入 HFE™7100 (250mL),通过烧结玻璃漏斗对混合物进行真空过滤以除去固体。用另外 75mL 的 HFE™7100 洗涤固体。用 1% 的盐酸水溶液洗涤滤液一次,分离含氟化合物下相,通过旋转蒸发除去溶剂,得到 158 克琥珀色二烯丙基醚透明液体。IR 光谱显示醇带已经完全消失。

[0127] 于氮气氛下在配有热电偶温度探针、磁力搅拌棒和充水冷凝器的 250mL 圆底烧瓶中合并二烯丙基醚 (35.8 克, 0.017 摩尔)、HSC₃H₆Si(OCH₃)₃ (13.5 克, 0.067 摩尔)、乙酸乙酯 (100 克) 和 2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈) (Vazo™64, 0.16 克)。在如实例 1 中那样脱气后将混合物加热到 70°C 达 16 小时。通过旋转蒸发除去溶剂,通过在 0.002 大气压 (2mm Hg) 下的真空蒸馏除去过量的巯基硅烷起始材料,得到 39.6 克所需产物。

[0128] 实例 4

[0129] 制备 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{SC}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{OC}_4\text{F}_9\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$

[0130] 除了用以下的加料外,如实例 3 那样制备此硅烷:

[0131] 含氟二醇,如在 US 3,574,770 中那样制备,羟基 EW = 610 : 100 克;HFE™7100 : 150mL;二甲氧基乙烷 : 100mL;KOH : 14 克溶于 9mL 水;四丁基溴化铵 : 3 克溶于 1mL 水;烯丙基溴 : 31 克 (0.26 摩尔)。反应条件和操作工序与实例 3 相同,得到 92 克所需二(烯丙基)醚的棕褐色液体。

[0132] 于氮气下在配有热电偶温度探针、磁力搅拌棒和充水冷凝器的 250mL 圆底烧瓶中使所述二(烯丙基)醚 (20 克, 0.015 摩尔) 与 HSC₃H₆Si(OCH₃)₃ (14g, 0.07 摩尔)、乙酸乙酯 (40 克) 和 2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈) (Vazo™ 64, 0.045 克) 合并。脱气后将混合物加热到 70°C 达 16 小时。通过旋转蒸发除去溶剂,通过在 0.002 大气压 (2mmHg) 下的真空蒸馏除去过量的巯基硅烷,得到 25.6 克所需产物。IR 光谱与所需的二(硅烷)一致。

[0133] 实例 5

[0134] 制备 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$

[0135] 通过在甲醇中回流的条件下使 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}]$ 与甲醇钠反应制备 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CH}_2]$ 。碘化物又是通过在 65°C 下使用过氧化苯甲酰为引发剂使 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{I}]$ 与乙烯反应制备的。于氮气氛下在配有热电偶温度探针、磁力搅拌棒和充水冷凝器的 250mL 圆底烧瓶中使该乙烯基化合物 (28.5 克, 0.026 摩尔, 纯度约 76%) 与 HSC₃H₆Si(OCH₃)₃ (10.2 克, 0.05 摩尔)、2-丁酮约 60 克) 和 2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈) (Vazo™ 64, 0.1 克) 合并。脱气后将混合物加热到 70°C 达 16 小时。通过旋转蒸发除去溶剂,将残余物吸收在全氟戊烷 PF5050™ (商品名 3M™性能流体 PF-5050, 得自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司) 中,用 2-丁酮洗涤以除去过量的起始材料硅烷,通过旋转蒸发除去溶剂,得到 30.5 克硅烷。

[0136] 实例 6:

[0137] 制备 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$

[0138] 中间物 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ 制备如下:在配有顶置式搅拌器、冷凝器和热电偶温度探针的 1L 三颈圆底烧瓶中合并 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)]$

COF ($M_n = 1180$, 如实例 2 中所述的那样制备, 170 克, 0.14 摩尔)、无水二甘醇二甲醚 (354 克)、碘化钾 (0.5 克)、氟化钾 (12.8 克, 0.22 摩尔)、Adogen™ 464 (9.3 克在无水二甘醇二甲醚中的 49 重量%的溶液) 和烯丙基溴 (54 克, 0.44 摩尔), 在氮气氛下将混合物搅拌加热至 75°C 达 72 小时。然后加入另外 74 克烯丙基溴, 将混合物在 75°C 下加热另外 72 小时。此时的反应混合物的组成为约 44% 的起始材料酰氟、41% 的所需烯丙基醚和 10% 的烯丙酯。过滤反应混合物以除去固体, 从二甘醇二甲醚溶液中相分离。然后用乙酸乙酯洗涤含氟相以除去剩余的有机溶剂和试剂。通过用 HFE™7100 稀释含氟相、接着与氢氧化钾水溶液反应至酚酞终点来实现进一步的纯化。相分离 (通过冷冻乳化的反应混合物实现的) 后蒸馏所得到的含氟相, 馏出液在以下的工序中使用。馏出液的组成为大约 34% 的烯丙基醚和 57% 的 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCFHCF_3$ 。

[0139] 在 2-丁酮溶剂 (125mL) 中使用 AIBN 引发剂 (0.15g), 用 $HSC_3H_6Si(OCH_3)_3$ (14.0 克) 对如上所述制备的烯丙基醚进行处理并脱气。将该反应混合物加热至 70°C 达 16 小时。冷却至室温后用全氟戊烷处理反应混合物以提取产物, 接着用 2-丁酮洗涤全氟戊烷溶液以除去过量的硅烷。

[0140] 处理和测试方法

[0141] 通过浸涂处理眼镜片:

[0142] 将选定的含氟硅烷在 HFE-7100™ 中的 0.1% 溶液放入浸涂机的玻璃容器中。以 15mm/秒的速度将清洁的镜片浸入到溶液当中, 使之保持浸没 2 秒。然后以 15mm/秒的速度从溶液中取出镜片。在空气中干燥涂布的镜片 30 分钟, 然后以类似的浸入和取出速度将其浸入到 0.1% 的 HCl 溶液当中。用氮气吹走任何过量的酸。将镜片放在铝盘上, 在 60°C 烘箱中固化 30 分钟。

[0143] 通过化学气相沉积 (CVD) 处理眼镜片:

[0144] 在 3×10^{-7} 托压力的气相沉积室中用每个选定的本发明的含氟硅烷以及对比硅烷 (ECC-1000™, 易清洁涂层 -1000™, $(CH_3O)_3SiC_3H_6NHCOCF_2(OC_2F_4)_n(OCF_2)_nCF_2CONHC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$, 得自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司) 对清洁的镜片进行处理。硅烷的汽化温度范围是 350-500°C, 如下表 1 所示。

[0145] 表 1 中记录的 CVD (化学气相沉积) 实验结果表明, 为达到有效的沉积, 带有巯基键合基团的本发明的硅烷所需的汽化温度较低。例如, 对于实例 3 的硅烷 $(CH_3O)_3SiC_3H_6SC_3H_6OCH_2CF_2(OC_2F_4)_n(OCF_2)_nCF_2CH_2OC_3H_6SC_3H_6Si(OCH_3)_3$ 而言, CVD 处理温度与带有类似的全氟聚醚主链但带有羧酰胺基连接基团的 ECC-1000™ 的相比低约 50°C。

[0146] 表 1. 硅烷所需的 CVD 汽化温

[0147]

硅烷:	键合基团:	汽化温度 (°C):
实例 1	巯基 -S-	415
实例 2	巯基 -S-	415
实例 3	巯基 -S-	415

实例 4	巯基 -S-	415
实例 5	巯基 -S-	415
ECC1000	羧酰胺基 -CONH-	475

[0148] 流干时间测试:

[0149] 对于这项测试,使用浸涂机确定液体在经处理的眼镜片上的流干时间。将经处理的镜片浸入到液体(油酸或异丙醇(IPA))当中并随后再取出来。用于测试的取出速度为每秒 5cm(2 英寸)。用计时器测量液体完全流干所需的时间。

[0150] 表 2 汇总了所测量的 CVD 和浸涂的聚碳酸酯镜片对于异丙醇和油酸的流干时间。根据数据来看,一般而言,与浸涂的涂层相比,镜片的 CVD 涂层导致对 IPA 和油酸的流干时间都较短。数据还表明,带有巯基连接基团的硅烷比带有羧酰胺基连接基团的流干时间要短,即使它们具有类似的含氟化合物链时也是如此(实例 3 对比 ECC-1000^{FTM}),这与涂布的方法无关。

[0151] 表 2. 各种硅烷处理的流干时间数据

[0152]

硅烷:	涂布方法:	油酸 流干时间(秒):	异丙醇 流干时间(秒):
实例 1	CVD	12	3
实例 1	浸涂	13	4
实例 2	CVD	11	4
实例 2	浸涂	14	5
实例 3	CVD	11	3
实例 3	浸涂	10	4
实例 4	CVD	19	14
实例 4	浸涂	17	18
实例 5	CVD	34	10
实例 5	浸涂	17	4
ECC1000	CVD	15	9
ECC1000	浸涂	13	9

Crizal™	CVD	26	15
Alize™	CVD	10	3
对比 A	浸涂	12	3
对比 B	浸涂	21	41

[0153] Crizal™, 得自佛罗里达州圣彼得堡的依视路国际公司 (Essilor International, St Petersburg, FL)

[0154] Alize™, 得自佛罗里达州圣彼得堡的依视路国际公司

[0155] 对比硅烷 A 的化学式为 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CONHC_3H_6Si(OCH_3)_3$ 。

[0156] 对比硅烷 B 类似于实例 4 的硅烷, 但为羧酰胺基硅烷。

[0157] 静态和动态接触角:

[0158] 静态前进和后退接触角的测试可对涂层材料的表面性能提供快速和精确的预测。

[0159] 使用配备了用于控制和数据处理的计算机的 Kruss G120 和 ASTVCA 2500XE 视频接触角系统 (AST Products, Inc.) 测量经处理的镜片 (在干燥和固化后) 的接触角。数据是对于水和正十六烷产生的。表 3 汇总了采取 CVD 和浸涂方法用各种硅烷处理的镜片的静态前进和后退接触角。对所有经处理的镜片测量的接触角都高, 但一般而言, 通过浸涂处理的镜片的接触角略高。值得注意的是, CVD 涂布的镜片之接触角非常接近于浸涂镜片的接触角, 这表明已成功地施加了 CVD 涂层。

[0160] 表 3. 各种硅烷处理的接触角数据

硅烷：	涂布方法：	静态 接触角		前进 接触角		后退 接触角	
		水	十六烷	水	十六烷	水	十六烷
实例 1	CVD	114	70	117	72	81	62
实例 1	浸涂	117	78	121	79	109	68
实例 2	CVD	104	65	107	68	65	54
实例 2	浸涂	115	72	121	77	95	63
实例 3	CVD	107	65	110	67	81	57
实例 3	浸涂	109	67	112	69	83	64
[0161] 实例 4	CVD	109	66	114	68	80	56
实例 4	浸涂	107	93	112	67	71	50
实例 5	CVD	98	60	101	61	72	47
实例 5	浸涂	115	73	122	75	85	61
Crizal™	CVD	118	77	127	78	91	57
Alize™	CVD	108	65	110	67	89	58
ECC-1000	CVD	108	65	111	70	68	54
ECC-1000	浸涂	116	73	123	72	94	60
对比 A	浸涂	123	78	105.5	67	100	67
对比 B	浸涂	116.5	68	77.5	59.5	77	61

[0162] 经处理的镜片的滞后：

[0163] 最大（前进）与最小（后退）接触角值之差被称为接触角滞后。大量的研究已经深入到对滞后的重要意义的分析：它已经被用于协助表征表面非均匀性、粗糙度和移动性。简而言之，对于不均匀的表面来说，在表面上有对接触线的运动产生障碍的域。在化学非均匀性的情况下，这些域表示与周围表面的接触角不同的区域。例如，当用水润湿时，疏水域将在液体前进时牵制接触线的运动，从而增大接触角。当水后退时，亲水域将阻止接触线的流干运动，从而减小接触角。可能经涂布的表面的易清洁性能与接触角滞后是相关的。接触角滞后越小则性能越好。表 4 列出了若干经处理的镜片的滞后。

[0164] 表 4. 各种硅烷的接触角滞后

[0165]

硅烷：	涂层方法：	滞后水：	滞后十六烷：
Crizal	CVD	36	21
Alize	CVD	21	9
1	CVD	35	10
1	浸涂	13	11

2	CVD	42	13
2	浸涂	26	14
3	CVD	28	10
3	浸涂	29	5
ECC-1000	CVD	42	16
ECC-1000	浸涂	28	12
4	CVD	34	11
4	浸涂	41	17
5	CVD	29	14
5	浸涂	37	15

[0166] 耐久性测试:

[0167] 按如下方式确定镜片上的耐久性硅烷处理:使处理过的镜片经受磨损测试,使用镜片擦拭器磨损测试仪(得自佛罗里达州清水湾的柯尔特实验室公司(Colts Laboratories, Inc., Clearwater, FL))和3M高性能布(Scotch-Brite™微纤维除尘布,得自明尼苏达州圣保罗的3M公司),经2.27kg(5lbs.)负荷下的500个周期。然后采用上述的方法再次测量经处理的镜片在磨损测试后的接触角。表5显示经处理的镜片在耐磨性测试之后的接触角数据。实例3在磨损测试之前(表3)和之后(表5)的接触角数据的对比表明,实例3的材料具有优良的耐久性。

[0168] 表5. 各种硅烷处理在磨损测试之后的接触角数据

硅烷:	涂布方法:	前进 接触角		后退 接触角	
		水	十六烷	水	十六烷
实例 1	CVD	98	46	58	35
实例 1	浸涂	104	60	64	43
实例 2	CVD	87	-	47	9
实例 2	浸涂	93	52	49	25
实例 3	CVD	107	63	68	47
实例 3	浸涂	108	70	84	60
[0169] 实例 4	CVD	90	55	59	36
实例 4	浸涂	96	70	57	41
实例 5	CVD	80	46	47	27
实例 5	浸涂	108	86	71	60
Crizal	CVD	89	33	40	19
Alize	CVD	107	56	69	42
ECC-1000	CVD	111	68	79	56
ECC-1000	浸涂	120	64	82	56
对比 A	浸涂	97	55.5	55	34
对比 B	浸涂	95	48	60	32.3

[0170] 粘附力和切边测试:

[0171] 此项测试用以确定在切割操作期间垫片保持镜片在切边器中定位的能力。从转换垫片 III (得自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司) 的一侧剥下密封纸并施加到涂布镜片的中心上, 所述涂布镜片由 30cm (12¹/₄") 的条稳固地粘附在扭矩设备上。将作为在镜片旋转时保持镜片定位的装置的阻挡物施加到转换垫片 III 的另一侧上。将扭矩设备与垫片和镜片插入到切边器中 (将阻挡物凸缘对齐到阻挡块当中是至关重要的), 用 2.86 大气压 (42psi) 的压力强有力地挤压垫片。扭矩设备的顶端在扭矩秤上的排列作为零度, 使用弹簧秤施加 0.45 千克 (61bs) 的水平力一分钟, 将扭矩设备在扭矩秤上的新位置记录为离开零位置的度数。如果扭矩度数小于或等于 5, 则认为它在切边过程中具有足够的粘附力和保持镜片的能力。本发明的硅烷处理连同 Alize 的测试结果示于表 6。Alize 镜片的扭矩度数 > 15, 这就需要针对切边过程的专门的临时性涂层。除实例 3 外, 本发明中描述的新的硅烷处理都通过了这项扭矩测试 (< 5), 实例 3 的扭矩度数是 8。如果在扭矩测试之前首先用异丙醇洗涤实例 3 的 CVD 涂布镜片, 则粘附力得到改善, 并且通过了测试。因此, 本发明的硅烷处理并不需要针对切边过程的专门的临时性涂层。

[0172] 表 6 :硅烷处理的粘附力和切边测试的数据汇总:

[0173]

实例	IPA 洗涤前的转矩度数	IPA 洗涤后的转矩度数
1	4	
2	4	
3	8	4
4	3	
5	4	
Alize	> 15	