

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580020387.6

[51] Int. Cl.

B05D 7/24 (2006.01)

C23C 14/12 (2006.01)

C23C 14/24 (2006.01)

C09D 171/00 (2006.01)

C09D 183/08 (2006.01)

[43] 公开日 2007年5月30日

[11] 公开号 CN 1972759A

[22] 申请日 2005.3.21

[21] 申请号 200580020387.6

[30] 优先权

[32] 2004.4.20 [33] US [31] 10/828,451

[86] 国际申请 PCT/US2005/009431 2005.3.21

[87] 国际公布 WO2005/105326 英 2005.11.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.20

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 马克·J·佩莱里特

鲁道夫·J·达姆斯

史蒂文·J·马丁

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 郇春艳 郭国清

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

抗反射基底用防污涂料

[57] 摘要

本发明涉及一种抗反射基底用的防污组合物。更具体而言，本发明涉及在抗反射基底上沉积防污组合物的方法。特别地，本发明涉及一种在抗反射基底上沉积防污组合物的方法，包括蒸发防污组合物和在抗反射基底上沉积防污组合物。在另一个方面中，本发明涉及制备抗反射膜叠层的方法，包括在透明基底的表面上沉积抗反射层和在抗反射层的表面上气相沉积防污层。在另一个方面中，本发明涉及一种在抗反射涂布的眼用透镜上沉积防污组合物的方法，包括蒸发防污组合物和在抗反射涂布的眼用透镜上沉积防污组合物。

1. 一种在抗反射基底上沉积防污组合物的方法，包括蒸发防污组合物和/或在抗反射基底上沉积防污组合物，其中防污组合物选自：

$C_nF_{2n+1}O(CF(CF_3)CF_2O)_zCF(CF_3)C(O)NHC_xH_{2x}Si(L)_3$ ，其中 n 是 1~4，z 是 3~15，x 是 1~10，L 选自 -OR 和 -NR'₂，其中 R 是含有 1~10 个碳原子的烷基，R' 选自 H 和含有 1~10 个碳原子的烷基；

$X-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)-X$ ，其中 m 是 0~40 的整数，n 是 2~4 的整数，q 是 0~40 的整数，其中 m 和 q 都不等于 0，和 X 是 -C(O)NH(CH₂)_qSi(L)₃，其中 q 是 1~10，L 选自 -OR 和 -NR'₂，其中 R 是含有 1~10 个碳原子的烷基，R' 选自 H 和含有 1~10 个碳原子的烷基；和

$XCF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2X$ ，其中 m 是 1~20，p 是 1~20，X 是 -C(O)NH(CH₂)_qSi(L)₃，其中 q 是 1~10，L 选自 -OR 和 -NR'₂，其中 R 是含有 1~10 个碳原子的烷基，R' 选自 H 和含有 1~10 个碳原子的烷基；和

其组合，

其中防污组合物的平均分子量为 800~6000。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中防污组合物选自：
 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_zCF(CF_3)C(O)NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$ ，其中 z 是 3~15；
 $X-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)-X$ ，其中 m 是 0~40 的整数，n 是 2~4 的整数，q 是 0~40 的整数，其中 m 和 q 都不等于 0，和 X 是 -C(O)NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃；

$XCF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2X$ ，其中 m 是 1~20，p 是 1~20，和 X 是 -C(O)NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃；和

其组合。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中防污组合物是
 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_zCF(CF_3)C(O)NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$ ，其中 z 是 3~15。

4. 如权利要求 1~3 任一项所述的方法，其中蒸发在小于 0.01 mmHg 的压力下进行。

5. 如权利要求 1~3 任一项所述的方法，其中蒸发在至少 80°C 的温度下进行。

6. 如权利要求 1~3 任一项所述的方法，其中防污组合物其平均分子量为 900~4000。

7. 如权利要求 1~3 任一项所述的方法，其中沉积在抗反射基底上的防污组合物其厚度为 20~500 埃。

8. 如权利要求 1~7 任一项所述的方法，其中沉积在抗反射基底上的防污组合物形成单层。

9. 如权利要求 1~8 任一项所述的方法，其中抗反射基底包括抗反射眼用透镜。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中抗反射眼用透镜包括聚碳酸酯树脂和在聚碳酸酯树脂表面上的抗反射涂层。

11. 一种在抗反射涂布的眼用透镜上沉积防污组合物的方法，包括蒸发防污组合物和在抗反射涂布的眼用透镜上沉积防污组合物，其中防污组合物选自：

$C_nF_{2n+1}O(CF(CF_3)CF_2O)_zCF(CF_3)C(O)NHC_xH_{2x}Si(L)_3$ ，其中 n 是 1~4，z 是 3~15，x 是 1~10，L 选自 -OR 和 -NR'₂，其中 R 是含有 1~10 个碳原子的烷基，R' 选自 H 和含有 1~10 个碳原子的烷基；

$X-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)-X$ ，其中 m 是 0~40 的整数，n 是 2~4 的整数，q 是 0~40 的整数，其中 m

和 q 都不等于 0, 和 X 是 $-C(O)NH(CH_2)_qSi(L)_3$, 其中 q 是 1~10, L 选自 $-OR$ 和 $-NR'_2$, 其中 R 是含有 1~10 个碳原子的烷基, R' 选自 H 和含有 1~10 个碳原子的烷基;

$XCF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2X$, 其中 m 是 1~20, p 是 1~20, X 是 $-C(O)NH(CH_2)_qSi(L)_3$, 其中 q 是 1~10, L 选自 $-OR$ 和 $-NR'_2$, 其中 R 是含有 1~10 个碳原子的烷基, R' 选自 H 和含有 1~10 个碳原子的烷基;
和

其组合,

其中防污组合物的平均分子量为 800~6000, 其中防污组合物置于第一室中, 抗反射涂布的眼用透镜置于与第一室连接的第二室中, 使得从第一室蒸发的防污组合物可以沉积在第二室中的抗反射涂布的眼用透镜上。

12. 如权利要求 11 所述的方法, 其中第一室被加热, 第二室保持在环境温度, 第一室和第二室中的压力都低于大气压。

抗反射基底用防污涂料

发明领域

本发明涉及抗反射基底用防污涂料。更具体而言，本发明涉及将防污涂料沉积到抗反射基底上的方法。

发明背景

反光或光的反射使门、窗、透镜、过滤器、电子设备的显示装置(例如，显示面板)等用的玻璃或塑料的透明度受到损害。为减少例如在塑料或玻璃上的闪光量，其表面通常包括一层金属氧化物(如二氧化硅)，金属氟化物，金属氮化物，金属硫化物等。这种涂层用作抗反射涂层。

抗反射涂布的透镜相对较小，但却很快占据了眼用透镜市场的一部分。这些抗反射涂布的透镜由于具有较强的化妆作用和较大的透射率，因而为消费者所欢迎。增大的透射率对于诸如夜晚驾驶等特别重要。通常，抗反射眼用透镜由聚碳酸酯或带有硬质涂层的其他塑料基透镜构成，具有因多层真空沉积的金属氧化物叠层而产生抗反射性能。在大多数抗反射叠层中最外层是二氧化硅。

如果未进行处理，抗反射叠层的高表面能和多孔结构使其易于污染并难于清洗。此外，抗反射性能对于痕量有机污染物如皮脂极为敏感并易于受损。因此，眼用透镜产业中开发了一类疏水性涂料，在最终加工步骤中将其涂覆到抗反射透镜上。

气相沉积的低分子量氯-或烷氧基-官能的烷基硅烷如辛基-或全氟辛基乙基硅烷常用在市售的疏水性涂料中。单层厚度的这种膜可以有效地密封表面，并提供一些防污性能，而不会干扰抗反射叠层的光学性能。然而，这些膜对于刮擦磨损的耐久性相对较差，并且产业上持

续需要寻找具有较好原始防油和防污性的处理方法。通过提供一些包括全氟聚醚硅烷的新防污涂料可以很大程度地解决此问题。

发明概述

本发明提供一种用防污组合物涂布抗反射基底的方法。在一个实施方案中，本发明提供一种在抗反射基底上沉积防污组合物的方法，包括蒸发防污组合物和在抗反射基底上沉积防污组合物，其中防污组合物选自：

$C_nF_{2n+1}O(CF(CF_3)CF_2O)_zCF(CF_3)C(O)NHC_xH_{2x}Si(L)_3$ ，其中 n 是 1~4，z 是 3~约 15，x 是 1~约 10，L 选自 -OR 和 -NR'₂，其中 R 是含有 1~约 10 个碳原子的烷基，R' 选自 H 和含有 1~约 10 个碳原子的烷基；

$X-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)-X$ ，其中 m 是 0~约 40 的整数，n 是 2~4 的整数，q 是 0~约 40 的整数，其中 m 和 q 都不等于 0，和 X 是 -C(O)NH(CH₂)_qSi(L)₃，其中 q 是 1~约 10，L 选自 -OR 和 -NR'₂，其中 R 是含有 1~约 10 个碳原子的烷基，R' 选自 H 和含有 1~约 10 个碳原子的烷基；和

$XCF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2X$ ，其中 m 是 1~约 20，p 是 1~约 20，X 是 -C(O)NH(CH₂)_qSi(L)₃，其中 q 是 1~约 10，L 选自 -OR 和 -NR'₂，其中 R 是含有 1~约 10 个碳原子的烷基，R' 选自 H 和含有 1~约 10 个碳原子的烷基；和

其组合，

其中防污组合物的平均分子量为约 800~约 6000。

在优选的实施方案中，透明基底可以包括眼用透镜。此外，优选的是抗反射层选自金属氧化物，金属氟化物，金属氮化物和金属硫化物。二氧化硅的抗反射层是最优选的。在另一个方面中，本发明提供一种在气相沉积防污层之前在透明基底的表面上沉积多个抗反射层的方法。

详细说明

由于全氟聚醚硅烷的较高分子量，因而通常通过已知技术涂布全氟聚醚硅烷，如使用诸如凹版印刷涂布器等的连续辊涂，或浸渍涂布。这些涂布技术具有许多缺点，包括每一位置的制造级自动化精密设备极为昂贵、需要额外的地面空间以及需要额外的劳动去运行等问题。这些传统涂布技术由于额外的处理和接触环境的原因使透镜表面污染，从而相应地降低了产率，造成损失。因此，本领域中需要一种沉积全氟聚醚硅烷的可替换方法。

本发明提供一种用防污组合物涂布抗反射基底的方法。在一个实施方案中，本发明提供一种在抗反射基底上沉积防污组合物的方法，包括蒸发防污组合物和在抗反射基底上沉积防污组合物，其中该防污组合物选自：

$C_nF_{2n+1}O(CF(CF_3)CF_2O)_zCF(CF_3)C(O)NHC_xH_{2x}Si(L)_3$ ，其中 n 是 1~4，z 是 3~约 15，x 是 1~约 10，L 选自 -OR 和 -NR'₂，其中 R 是含有 1~约 10 个碳原子的烷基，R' 选自 H 和含有 1~约 10 个碳原子的烷基；

$X-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)-X$ ，其中 m 是 0~约 40 的整数，n 是 2~4 的整数，q 是 0~约 40 的整数，其中 m 和 q 都不等于 0，和 X 是 -C(O)NH(CH₂)_qSi(L)₃，其中 q 是 1~约 10，L 选自 -OR 和 -NR'₂，其中 R 是含有 1~约 10 个碳原子的烷基，R' 选自 H 和含有 1~约 10 个碳原子的烷基；和

$XCF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2X$ ，其中 m 是 1~约 20，p 是 1~约 20，X 是 -C(O)NH(CH₂)_qSi(L)₃，其中 q 是 1~约 10，L 选自 -OR 和 -NR'₂，其中 R 是含有 1~约 10 个碳原子的烷基，R' 选自 H 和含有 1~约 10 个碳原子的烷基；和

其组合，

其中防污组合物的平均分子量为约 800~约 6000。

在优选的实施方案中，防污组合物其平均分子量为约 900~4000。防污组合物优选选自



$XCF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2X$, 其中 X 是 $-C(O)NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, 和其组合。最优选地, 防污组合物是 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_zCF(CF_3)C(O)NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$ 。当防污组合物是 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_zCF(CF_3)C(O)NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$ 时, 平均分子量优选为 1000~3000。

防污组合物优选沉积厚度约 20~500 埃, 更优选 40~100 埃。在另一个方面中, 防污组合物优选沉积为单层。

防污组合物蒸发的条件可以根据防污组合物的结构和分子量变化。在本发明一个方面中, 优选的是蒸发可以在小于约 0.01 mmHg 的压力下进行。在本发明另一个方面中, 蒸发可以在至少约 80°C 的温度下进行。

在本发明另一个方面中, 蒸发包括将防污组合物和抗反射基底放入一个室中, 加热该室(含有防污组合物), 和降低该室内的压力。本发明也提供一种方法, 其中在将防污组合物和抗反射基底放入该室之前加热该室。在优选的实施方案中, 抗反射基底包括抗反射眼用透镜。此外, 抗反射眼用透镜可以包括聚碳酸酯树脂和在聚碳酸酯树脂表面上的抗反射涂层。

本发明也提供一种在抗反射涂布的眼用透镜上沉积防污组合物的方法, 包括蒸发防污组合物和在抗反射涂布的眼用透镜上沉积防污组合物, 其中防污组合物选自:

$C_nF_{2n+1}O(CF(CF_3)CF_2O)_zCF(CF_3)C(O)NHC_xH_{2x}Si(L)_3$, 其中 n 是 1~4, z 是 3~约 15, x 是 1~约 10, L 选自 -OR 和 -NR'₂, 其中 R 是含有 1~约 10 个碳原子的烷基, R' 选自 H 和含有 1~约 10 个碳原子的烷基;

$X-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)-X$, 其中 m 是 0~约 40 的整数, n 是 2~4 的整数, q 是 0~约 40 的整数, 其中 m 和 q 都不等于 0, 和 X 是 $-C(O)NH(CH_2)_qSi(L)_3$, 其中 q 是 1~约 10,

L选自-OR和-NR'₂,其中R是含有1~约10个碳原子的烷基,R'选自H和含有1~约10个碳原子的烷基;和

$XCF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2X$,其中m是1~约20,p是1~约20,X是-C(O)NH(CH₂)_qSi(L)₃,其中q是1~约10,L选自-OR和-NR'₂,其中R是含有1~约10个碳原子的烷基,R'选自H和含有1~约10个碳原子的烷基;和

其组合,

其中防污组合物置于第一室中,抗反射涂布的眼用透镜置于与第一室连接的第二室中,使得从第一室蒸发的防污组合物可以沉积在第二室中的抗反射涂布的眼用透镜上。在本发明另一个方面中,第二室可以保持在环境温度,而第一室被加热。

本发明也提供一种在抗反射基底上沉积防污组合物的方法,该方法可以包括将防污组合物和抗反射基底放入同一室中,加热该室(含有防污组合物),和降低该室内的压力。在这种条件下,抗反射基底和防污组合物可以被加热到相同的温度。

在另一个方面中,本发明提供一种制造抗反射制品的方法,包括在透明基底的表面上沉积抗反射层,在抗反射层的表面上气相沉积防污层,其中防污层选自:

$C_nF_{2n+1}O(CF(CF_3)CF_2O)_zCF(CF_3)C(O)NHC_xH_{2x}Si(L)_3$,其中n是1~4,z是3~约15,x是1~约10,L选自-OR和-NR'₂,其中R是含有1~约10个碳原子的烷基,R'选自H和含有1~约10个碳原子的烷基;

$X-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)-X$,其中m是0~约40的整数,n是2~4的整数,q是0~约40的整数,其中m和q都不等于0,和X是-C(O)NH(CH₂)_qSi(L)₃,其中q是1~约10,L选自-OR和-NR'₂,其中R是含有1~约10个碳原子的烷基,R'选自H和含有1~约10个碳原子的烷基;和

$XCF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2X$,其中m是1~约20,p是1~约20,X是-C(O)NH(CH₂)_qSi(L)₃,其中q是1~约10,L选自-OR和-NR'₂,其

中 R 是含有 1~约 10 个碳原子的烷基, R'选自 H 和含有 1~约 10 个碳原子的烷基; 和

其组合,

其中防污组合物的平均分子量为约 800~约 6000。

抗反射涂层

抗反射涂层可以包括一层或多层沉积在透明(即,透射光)基底上的材料,如玻璃,石英,或有机聚合物基底,包括聚甲基丙烯酸甲酯,聚苯乙烯,聚氯乙烯,聚硫代氨基甲酸酯,聚乙烯,聚丙烯,聚碳酸酯,聚酰亚胺和聚酯,特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯。最简单的抗反射涂层是折射率小于其上沉积透明材料的基底的折射率的透明材料单层。多层抗反射涂层包括在基底上的两层或多层介电材料,其中至少一层其折射率高于基底的折射率。它们通常被称作抗反射膜叠层。

抗反射涂层可以由各种材料来提供。优选地,抗反射涂层由金属氧化物薄膜来提供,更优选地,由喷溅涂布的金属氧化物薄膜来提供。本文中,"金属氧化物"包括一种金属(包括准金属)的氧化物以及金属合金的氧化物。优选的金属氧化物包括硅氧化物,其可为贫氧的(即,其中氧化物中的氧量小于化学计量的量)。优选地,最外表面上的金属氧化物膜包括硅氧化物(SiO_x , 其中 x 不大于 2), 但是其他适合材料包括锡、钛、铌、锌、锆、钽、钇、铝、铈、钨、铋、铟的氧化物和其混合物。具体例子包括 SnO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , ZnO , ZrO_2 , Ta_2O_5 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 , In_2O_3 和 ITO(氧化铟锡)。喷溅涂布的金属氧化物膜优选在热蒸发的膜上方,因为喷溅涂布的膜比热蒸发的膜具有更高密度,并且更硬、更光滑和更稳定。尽管这种喷溅涂布的金属氧化物膜相对多孔,并由通过原子力显微镜测量的直径约 5 纳米~约 30 纳米的粒子簇构成,但它们不能使改变其机械、电学和光学性能的水和气体充分透过。

透明基底

适合的透明基底 包括玻璃和透明热塑性材料, 如聚(甲基)丙烯酸酯, 聚碳酸酯、聚硫代氨基甲酸酯, 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, 特别是纤维素醋酸酯和纤维素乙酸酯-丁酸酯共聚物, 聚氯乙烯, 聚烯烃, 如聚乙烯和聚丙烯, 聚酰亚胺, 聚苯醚和聚酯, 特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯。术语"聚(甲基)丙烯酸酯"(或"丙烯酸类")包括通常称作浇铸丙烯酸类板的材料, 拉伸丙烯酸类, 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。然而, 基底厚度可以变化, 对于柔韧性有机薄膜而言, 通常约 0.1 mm~约 1 mm。此外, 有机聚合物基底可以由各种不同方法制造。例如, 热塑性材料可被挤出, 然后将其切成所需尺寸。可以模塑形成所需的形状和尺寸。此外, 其可被热室浇铸(cell cast), 然后加热, 并被拉伸形成有机聚合物基底。

其上沉积抗反射涂层的基底可以包括底漆表面。底漆表面可以通过涂布化学底漆层如丙烯酸类层来得到, 或通过化学蚀刻, 电子束照射, 电晕处理, 等离子体蚀刻, 或共挤出粘合促进层来得到。这种涂漆的基底可以购买得到。例如, 涂有丙烯酸酯水乳胶的聚对苯二甲酸乙二醇酯基底可从 Imperial Chemical Industries Films, Hopewell, N.C. 得到。

基底也可以包括增强粘合的涂层, 用以提高抗反射涂层和基底间的粘合。这种涂层可以购买得到。增强粘合的涂层特别适用于柔韧性有机聚合物基底。除了增强抗反射涂层与涂漆或未涂漆的有机聚合物基底的粘合之外, 增强粘合的涂层通过改进抗反射涂层的耐刮擦性还可对柔韧性有机聚合物基底上的抗反射涂层提供增加的耐久性。

防污组合物/防污层

本发明提供一种在抗反射基底上沉积防污组合物的方法, 包括蒸发防污组合物和在抗反射基底上沉积防污组合物。抗反射基底是作为

抗反射膜叠层一部分的任何透明基底，或具有全部或部分地被抗反射组合物覆盖表面的任何透明基底。抗反射组合物优选是抗反射金属氧化物，金属氟化物，金属氮化物，金属硫化物等。更优选地，抗反射组合物是抗反射金属氧化物，最优选地，抗反射组合物是喷溅涂布的抗反射金属氧化物膜(优选地包括硅氧化物)。本发明的防污组合物使表面更耐污染，例如手印带来的皮脂。它也使表面更易清洗，优选干擦拭或用水和洗涤剂清洗。此外，它对所涂布的表面的光学性能破坏较小或没有破坏，尤其是对于膜叠层的抗反射表面。也就是说，本发明的防污涂料不会明显增加膜叠层的反射率。

用本发明方法制造的制品包括基底，如玻璃或有机聚合物基底，任选地具有涂漆的表面，其上任选地涂布增强粘合的涂层，抗反射组合物，优选地，多层膜叠层，和防污组合物。优选地，基底是柔韧性的，整个制品可以卷状形式贮存。

本发明的防污组合物包括选自如下的那些：
 $C_nF_{2n+1}O(CF(CF_3)CF_2O)_zCF(CF_3)C(O)NHC_xH_{2x}Si(L)_3$ ， n 是 1~4， z 是 3~约 15， x 是 1~约 10， L 选自 $-OR$ 和 $-NR'_2$ ，其中 R 是含有 1~约 10 个碳原子的烷基， R' 选自 H 和含有 1~约 10 个碳原子的烷基；
 $X-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)-X$ ，其中 m 是 0~约 40 的整数， n 是 2~4 的整数， q 是 0~约 40 的整数，其中 m 和 q 都不等于 0；
 $XCF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2X$ ，其中 m 是 1~约 20， p 是 1~约 20， X 是 $-C(O)NH(CH_2)_qSi(L)_3$ ，其中 q 是 1~约 10， L 选自 $-OR$ 和 $-NR'_2$ ，其中 R 是含有 1~约 10 个碳原子的烷基， R' 选自 H 和含有 1~约 10 个碳原子的烷基；和其组合，其中防污组合物的平均分子量为约 800~约 6000。防污是指当将组合物涂覆到抗反射基底的表面上时，它可增大抗反射基底的疏水性和亲水性。可以通过使用 Kruss Drop Shape 分析仪(从 Kruss GmbH, Germany 得到)，分别使用十六烷和水确定静态接触角来测量疏水性和亲水性。

防污组合物的总厚度可以通过平衡为增强防污性和耐久性所需的厚涂层与为保持抗反射基底的抗反射性能所需的薄涂层来得到。通常，本发明防污组合物的总涂层厚度约 20~500 埃，更优选约 40~100 埃。

本发明方法中所用的防污组合物优选其平均分子量为 800~约 6000，更优选地 900~4000。防污组合物的优选实施方案包括 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_zCF(CF_3)C(O)NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$ ， $XCF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2X$ ，和 $X-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)-X$ ，其中 m 是 0~约 40 的整数， n 是 2~4 的整数， q 是 0~约 40 的整数，其中 m 和 q 都不等于 0；其中 X 是 $-C(O)NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ，和其组合。更优选地，防污组合物是

$C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_zCF(CF_3)C(O)NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$ 。当防污组合物是 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_zCF(CF_3)C(O)NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$ 时，优选的平均分子量为约 900~4000，最优选约 1200。当防污组合物是 $XCF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2X$ 时，其中 X 是 $-C(O)NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ，最优选的平均分子量为约 2200。

组合物可以被涂布或吸收在惰性支撑体上，以易于处理，例如如本领域中已知的那些。可以参见美国公开的申请 2003/0003227。

蒸发

本发明的方法包括在抗反射基底上沉积防污组合物，其中该方法包括蒸发防污组合物和在抗反射基底上沉积防污组合物。各种涂布方法已被用于涂布防污组合物，如喷涂法，刮刀涂布法，浸渍涂布法，弯月面涂布法，流涂法，辊涂法等。这些技术通常需要使用含有防污组合物的溶剂以及在制造级规模具有成本限制的设备。此外，这些技术需要另外的制造地面空间以及可能需要另外的劳动。

本发明的沉积方法可以减少由于另外的处理和接触环境而使透镜

表面污染，从而相应地降低产率，造成损失的可能性。因此，本发明的方法能够在与其他工业应用所用的相似加工条件下将防污组合物涂布到抗反射透镜上，这样降低了设备资本，并根除了使用溶剂的必要。

本发明的方法包括蒸发防污组合物。蒸发是指将足够能量施加到防污组合物上，使污组合物形成在气相中的蒸汽。蒸发要求防污组合物的化学结构当进入气相中时不会改变。在一个方面中，蒸发防污组合物可以包括通过例如加热，微波照射等来施加能量。优选地，温度至少约 80°C，更优选地，温度不超过防污组合物的分解温度。在另一个方面中，蒸发组合物可以在小于环境压力的压力下进行。更优选地，蒸发在小于约 1 mmHg，最优选小于约 0.01 mmHg 的压力下进行。

蒸发防污组合物优选可同时包括将防污组合物加热到高于环境温度，更优选高于约 80°C，并将防污组合物周围压力降低到低于环境压力，更优选低于约 0.01 mmHg。

有用的真空室和设备在本领域中是公知的。一种市售的单元是 900DLS，由 Satis Vacuum of America, Grove Port, OH 出售。

沉积

本发明的方法也包括在抗反射基底上沉积防污组合物。当沉积在抗反射基底上时，本发明方法的防污组合物提供防污性能。从本发明的防污组合物得到的基底对于干刮擦磨损的耐久性远原比其他防污组合物优异。

将抗反射基底沉积到防污组合物上可以包括将防污组合物和抗反射基底放入同一室中，加热该室(含有防污组合物)，和降低该室内的压力。在这种条件下，抗反射基底和防污组合物可以被加热到相同的温度。

在本发明另一个方面中，防污组合物可以置于第一室中，抗反射基底可以置于第二室中，其中各室例如通过玻璃管连接。在这种情况下，容纳防污组合物的第一室可以被加热到高于环境温度，更优选高于 80°C。第二室也可以被加热到高于环境温度，或更优选地可以保持在环境温度。可选择地，第二室可以被冷却到低于环境温度。

当防污组合物置于第一室中，抗反射基底置于第二室中时，其中各室例如通过玻璃管连接，各室中的压力可以相同。优选地，两个室中的压力都低于大气压，更优选低于 0.01 mmHg。此外，本发明预期可以改变第一室和第二室的尺寸和形状，从而最大化在第二室中的抗反射基底上沉积的防污组合物量。此外，可以改变连接第一室和第二室的方式以及这两个室的相对空间位置(以及各室的垂直或水平方向)，从而最大化在第二室中抗反射基底上沉积的防污组合物的量。

实施例

下面的实施例阐明了本发明的优点。在这些实施例中所述的特定材料和其用量以及其他条件和细节，应被广义解释，而不应被理解成不适当地限制本发明。

描述符	结构，通式和/或化学名称	来源
HFPO 硅烷	$\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(=\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ <p style="text-align: center;">m 平均 ~ 7-8</p>	可以使用美国专利 3,646,085 中所述的方法 制备
PFPE 乙硅烷	$\text{XCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_m\text{CF}_2\text{X}$ <p style="text-align: center;">其中 X = $\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$</p> <p style="text-align: center;">m 平均, n 平均 为~10-12</p>	按美国专利 3,810,874 所 述的制备

静态接触角测量方法

使用"KRUSS G120/G140 MKI"量角计(从 Kruss USA, Charlotte, NC 得到)测量对水和十六烷的静态接触角。除非另有所指，在磨损之

前(开始)和之后直接测量接触角。值是四次测量的平均值,并以度表示。接触角的最小可测量值是 20。值<20 意味着液体在表面上扩散。

动态接触角测量方法

据报道,使用 VCA-2500XE 视频接触角分析器(AST Products, Billerica, MA)测量前进和后退接触角。对于这两种接触角测量方法,较大值的接触角值表明排斥性更好。

浸渍涂布方法 1

使用自动浸渍涂布机(Unislide™ Assemblies, Velmex Inc., Bloomfield, NY)进行浸渍,提拉速度 3-4 mm/sec。用在 HFE-7100(从 3M Company, St. Paul 得到)中新制的 0.1 wt% FC 溶液浸渍涂布显微镜载片。测试前,显微镜载片在 60°C 鼓风烘箱中放置 1 hr,然后冷却。

磨损/刮擦测试

使用"PAUL GARDNER" Model 12VFI 线性研磨器测试涂层的耐久性,其可从 Paul N. Gardner Co., Pompano Beach, FL 购得。其上带有一层气相沉积材料的每一个玻璃载片用覆盖有"PAUL GARDNER WA-2225"研磨垫(450.0 g; 尺寸: 10.5 cm × 5.1 cm)的"3M HIGH PERFORMANCE"抹布刮擦(其可从 3M Company, St. Paul, MN 购得)适当的研磨循环次数。

气相沉积室 1

气相沉积室 1 是 2 升的玻璃反应烧瓶,包括两部分,每一部分具有磨砂玻璃接头(从 Ace Glass Co., Vineland, NJ 得到; 2 升反应烧瓶,目录号 6511-56; 烧瓶头,目录号 6512-20)。为获得较高真空,将硅脂涂布到磨砂玻璃接头上。将室垂直夹在支撑体上,将待涂布的玻璃载片(25 × 75 mm; 从 VWR Scientific, West Chester, PA 得到)置于室的底部。室的上部具有热电偶(J-型,从 Omega Engineering, Stamford, CT 得到)、真空计和硅油泵转接口的进入点。使热电偶与玻璃接触。

气相沉积室 2

气相沉积室 2 是常规制造的 2 升玻璃容器，包括 22 cm 长、11 cm 直径的圆柱形真空室，其一端通过 o-环接头连接到样品管。真空室的另一端连接到真空源。真空室由通过 o-环接头连接的两部分构成，从而可以拆开并插入到待处理的基底中。真空室夹持在水平放置。

实施例 1-HFPO 硅烷的气相沉积

将含有约 3 滴 HFPO 硅烷的 5 打兰(dram)小瓶和显微镜载片(25 × 75 mm; 从 VWR Scientific, West Chester, PA 得到)放置到气相沉积室 1 中。使用硅油真空泵，得到 0.002 mmHg (0.27 帕)的真空，然后使用加热套将室加到热 90°C(外部玻璃温度)。使样品接触该热量和压力 1 小时，然后使室冷却，断掉真空，打开室。使用上述水静态接触角测试法来测试得到的涂布的样品。结果列于表 1 中。

实施例 2-PFPE 乙硅烷的气相沉积

将含有约 3 滴 PFPE 乙硅烷的 5 打兰小瓶和显微镜载片(25 × 75 mm)放置到气相沉积室 1 中。使用硅油真空泵，得到 0.003 mmHg (0.4 帕)的真空，然后使用加热套将室加到热 150°C(外部玻璃温度)。使样品接触该热量和压力 30 分钟，然后使室冷却，断掉真空，打开室。使用上述水静态接触角测试法来测试得到的涂布的样品。结果列于表 1 中。

比较例 C-1

比较例 C-1 是清洁的未处理的显微镜载片。

表 1

实施例	接触角(°)	
	水	十六烷
1	95.3	63.3
2	97.5	53.4
C-1	<20	<20

实施例 3-8

通过首先使用加热套将气相沉积室 1 加热到表 2 所列温度来制备实施例 3-8。测量室内侧(距样品位置 1 cm)的温度。将含有约 3 滴表 2 所列含氟化学物质(FC)的 5 打兰小瓶和显微镜载片(25 × 75 mm)放置到该室中。使用硅油真空泵,使加热的室到达 0.002 mmHg (0.27 帕)真空。使样品接触该热量和压力 3 分钟,然后使室冷却,断掉真空,打开室。使用上述磨损/刮擦测试、水和十六烷静态接触角测试来测量得到的涂布的样品。结果列于表 2 中。

比较例 C-2

使用如浸渍涂布方法 1 所述的标准浸渍涂布方法制备比较例 C-2。

表 2

			静态水/十六烷接触角(°)					
			研磨循环	0	5,000	7,000	9,000	11,000
实施例	FC	温度(°C)						
3	PFPE 乙硅烷	150	107/66	101/59	102/56	101/54	103/55	103/56
4	PFPE 乙硅烷	120	92/61	88/49	83/48	86/46	90/47	91/44
5	PFPE 乙硅烷	180	105/66	97/54	96/50	90/51	93/51	91/49
6	HFPO 硅烷	150	90/67	111/66	110/66	110/62	108/64	106/63
7	HFPO 硅烷	120	96/63	94/52	88/47	81/44	81/42	48/41
8	HFPO 硅烷	180	100/63	89/47	77/41	**	**	**
C-2	PFPE 乙硅烷	浸渍 涂布的	112/69	104/61	100/57	100/56	95/54	98/57

**未记录数据

实施例 9

使用实施例 6 所述过程制备实施例 9，除了显微镜载片用眼用透镜(具有耐刮擦和抗反射涂层的聚碳酸酯树脂，从 Twin City Optical, Minneapolis, MN 得到)代替，样品保持在 150°和 0.002 mmHg (0.27 帕)真空下 5 分钟。使用上述磨损/刮擦测试、水静态接触角测量来测试得到的涂布的样品。结果列于表 3 中。

表 3

			静态水接触角(°)						
			研磨循环	0	50	150	270	350	510
实施例	FC	温度(°C)							
9	HFPO 硅烷	150	107	102	100	97	97	85	

实施例 10-13

向安装有样品管(14.0 cm)的气相沉积室 2 中装入表 4 所列含氟化学物质(FC; 0.4 g)和已经按如下使用 UV/臭氧物理进行清洗的玻璃显微镜载片(25 × 75 mm): 载片在一种设备中接触紫外光和臭氧 5 分钟，其中紫外灯(5 英寸×5 英寸 (12.5 cm×12.5 cm)的紫外灯，以商品名"UV GRID LAMP"从 BHK, Claremont, Calif.得到，型号 88-9102-02)封装在小金属盒中(13 cm 宽×14 cm 深×15 cm 高)，使得紫外灯悬挂在高于盒底 8 cm 处。使用小型实验室千斤顶使待清洗的硅晶片近可能接近紫外灯放置，而没有物理接触紫外灯。盒的前端是门，铰接在顶部，使得可以插入和取出样品。盒一侧的小孔与氧源连接，氧以约 1~5 标准升/分钟的速率流进盒内。

使用汞扩散泵，得到小于 1×10^{-4} mbar 的真空。然后将样品管加热到 300-310°C 达 30 分钟。使室冷却，断掉真空，打开室。从室中取出得到的涂布的样品，进一步在 80°C 下加热 1 小时，冷却到室温，然后

使用上述水静态和动态接触角测量方法进行测试。结果列于表 4 中。

表 4

实施例	FC	静态水接触角(°)	前进水接触角(°)	后退水接触角(°)
10	PFPE 乙硅烷	108	120	97
11	PFPE 乙硅烷	109	118	92
12	HFPO 硅烷	110	120	86
13	HFPO 硅烷	106	118	90

实施例 13-15

向安装有样品管(9.0 cm)的气相沉积室 2 中装入 HFPO 硅烷(0.4 g)和已经使用 UV/臭氧处理进行清洗的三个玻璃显微镜载片(从 XX 得到)。使用汞扩散泵,得到小于 1×10^{-4} mbar 的真空。然后将样品管加热到 320°C 达 1 小时。在这些条件下,在玻璃载片上观察到过量液体 HFPO 硅烷,其中在最接近于样品管(表 5 中用"接近"表示)的玻璃载片上液体沉积最大。使室冷却,断掉真空,打开室。从室中取出得到的涂布样品,进一步在 80°C 下加热 1 小时,冷却到室温,用"KIMWIPE" (从 Kimberly Clark, Roswell, GA 得到)略微磨光,使用上述水静态接触角测量方法进行测试。结果列于表 5 中。

表 5

		静态水接触角(°)					
研磨循环		0	320	420	520	620	720
实施例	玻璃载片位置						
13	接近	113	104	103	104	102	103
14	中心	113	101	102	104	100	100
15	远	112	101	100	101	100	102

实施例 16-18

使用实施例 13-14 所述过程制备实施例 16-18，除了真空为 6×10^{-5} mbar 和样品管长为 14.0 cm。从室中取出后，在玻璃载片上没有观察到过量液体。

表 6

		静态水接触角(°)					
	研磨循环	0	320	420	520	620	720
实施例	玻璃载片位置						
16	接近	99	102	90	91	87	87
17	中心	107	103	103	102	104	102
18	远	105	95	94	92	94	91