



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101815719 A

(43) 申请公布日 2010.08.25

(21) 申请号 200880109965.7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.09.22

C07F 7/14 (2006.01)

C07F 7/10 (2006.01)

(30) 优先权数据

60/976,510 2007.10.01 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.04.01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/077195 2008.09.22

(87) PCT申请的公布数据

W02009/045771 EN 2009.04.09

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 鲁道夫·J·达姆斯

苏赖斯·艾耶尔 托马斯·P·克伦

凯坦·P·亚里瓦拉

(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 张爽 樊卫民

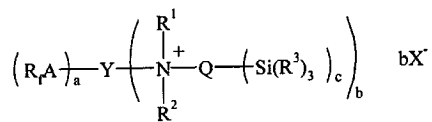
权利要求书 3 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

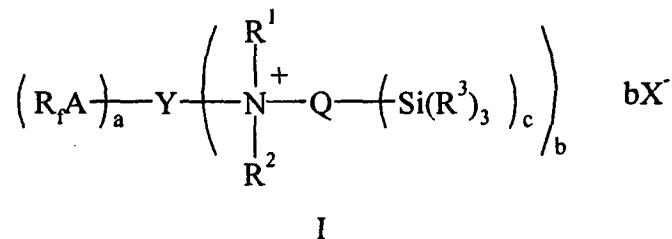
阳离子氟化醚硅烷组合物以及相关方法

(57) 摘要

本发明提供包含具有氟化醚基团和硅烷基团的阳离子化合物的组合物,该化合物式为:



1. 一种组合物,其包含至少一种式 I 的化合物:



其中

a、b 和 c 独立地为整数 1 至 3;

R_f 是全氟醚基团;

A 是式为 $-C_dH_{2d}ZC_gH_{2g}-$ 的连接基团,其中 d 和 g 独立地为整数 0 至 10,且 Z 选自共价键、羰基、磺酰基、酰胺基、亚磺酰氨基、亚氨基羰基、亚氨基磺酰基、氧羰基、脲基、氨基甲酸酯基、碳酸酯基和羰氧基;

Y 是具有 1 至 10 个碳原子的 2 至 6 价桥连基团,且该桥连基团包含至少一个亚烷基或亚芳基;

Q 是具有 1 至 10 个碳原子的 2 至 6 价连接基团,且该连接基团包含至少一个亚烷基或亚芳基;

R^1 和 R^2 独立地选自氢原子、烷基、芳基和芳烷基;

每个 R^3 独立地选自羟基、烷氧基、酰基、酰氧基、卤素基团和聚醚基团;且

X^- 是抗衡离子,其选自无机阴离子、有机阴离子以及它们的组合。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其还包含水溶性有机溶剂。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中所述水溶性有机溶剂选自醇、酮和醚。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的组合物,其还包含水。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的组合物,其中所述全氟醚基团为全氟聚醚基团。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的组合物,其中所述全氟醚基团的重均分子量为至少约 1000。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的组合物,其中所述抗衡离子 X^- 选自卤离子、硫酸根离子、磷酸根离子、链烷酸根离子、烷基磺酸根离子、芳基磺酸根离子、烷基膦酸根离子、芳基膦酸根离子、氟化链烷酸根离子、氟化烷基磺酸根离子、氟化芳基磺酸根离子、氟化烷基磺酰亚胺根离子、氟化烷基甲基化物离子以及它们的组合。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的组合物,其中 d 或 g 的至少之一是至少 1,且 Z 是共价键。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的组合物,其中所述桥连基团 Y 包含具有 1 至 6 个碳原子的亚烷基。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的组合物,其中所述连接基团 Q 包含具有 1 至 6 个碳原子的亚烷基。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的组合物,其中 R^1 和 R^2 独立地为氢原子或具有 1 至 8 个碳原子的烷基。

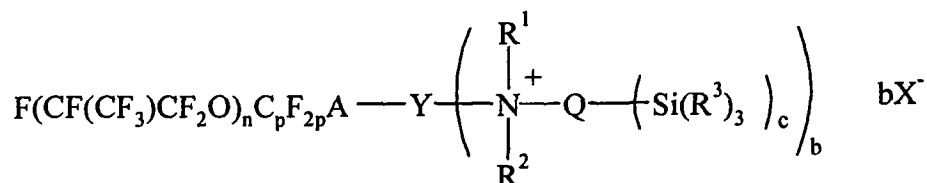
12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的组合物,其中所述全氟醚基团具有结构

$F(C_mF_{2m}O)_nC_pF_{2p}-$, 其中 m 是 1 至 12 的整数, n 是 2 至 10 的整数, 且 p 是 1 至 6 的整数。

13. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的组合物, 其中所述全氟醚基团具有结构 $F(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)-$, 其中 q 是 2 至 12 的整数。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项所述的组合物, 其中所述组合物的形式选自液体、固体、溶液、泡沫、分散体、悬浮液和乳液。

15. 一种组合物, 其包含至少一种式 II 的化合物



II

其中

n 是 2 至 12 的整数;

p 是 1 至 6 的整数;

b 和 c 独立地为 1 至 3 的整数;

A 是式为 $-C_dH_{2d}ZC_gH_{2g}-$ 的连接基团, 其中 d 和 g 独立地为 0 至 10 的整数, 且 Z 选自共价键、羰基、磺酰基、酰胺基、亚磺酰氨基、亚氨基羰基、亚氨基磺酰基、氧羰基、脲基、氨基甲酸酯基、碳酸酯基和羰氧基;

Y 是包含具有 1 至 6 个碳原子的亚烷基的桥连基团;

Q 是包含具有 1 至 6 个碳原子的亚烷基的连接基团;

R^1 和 R^2 独立地为具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

每个 R^3 独立地选自羟基、甲氧基、乙氧基、乙酰氧基、氯基团和聚醚基团; 且

X^- 是抗衡离子, 其选自卤素离子、硫酸根离子、磷酸根离子、链烷酸根离子、烷基磺酸根离子、芳基磺酸根离子、烷基膦酸根离子、芳基膦酸根离子、氟化链烷酸根离子、氟化烷基磺酸根离子、氟化芳基磺酸根离子、氟化烷基磺酰亚胺根离子、氟化烷基甲基化物离子以及它们的组合。

16. 根据权利要求 15 所述的组合物, 其还包含水溶性有机溶剂。

17. 根据权利要求 16 所述的组合物, 其中所述水溶性有机溶剂选自醇、酮和醚。

18. 根据权利要求 15-17 中任一项所述的组合物, 其还包含水。

19. 根据权利要求 1-18 中任一项所述的组合物, 其中 d 和 g 独立地为 1 至 4 的整数, 且 Z 选自共价键、羰基、磺酰基、酰胺基、亚磺酰氨基、脲基、氨基甲酸酯基和羰氧基。

20. 根据权利要求 1-7 或 9-19 中任一项所述的组合物, 其中所述桥连基团 Y 包含亚丙基, 所述连接基团 Q 包含亚丙基, b 是 1, 且 c 是 1。

21. 根据权利要求 1-20 中任一项所述的组合物, 其中使所述组合物同如下纳米粒子接枝或共混, 所述纳米粒子包含能够与硅烷基团相容的官能团。

22. 一种保护表面的方法, 所述方法包括:

1) 提供根据权利要求 1 所述的组合物; 和

2) 使基底与所述组合物相接触。

23. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述的提供步骤包括使所述组合物与水结合。

24. 根据权利要求 22 或 23 任一项所述的方法,其中所述的提供步骤还包括使所述组合物同如下纳米粒子接枝或共混,所述纳米粒子包含能够与硅烷基团相容的官能团。

25. 根据权利要求 22-24 中任一项所述的方法,其中所述基底选自陶瓷、纺织品、硅酸盐、纸张、金属、木材和塑料。

26. 一种套件,其包括:

a) 根据权利要求 1 所述的组合物;和

b) 所述套件的使用说明。

阳离子氟化醚硅烷组合物以及相关方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包含具有全氟醚基团和反应性硅烷基团的阳离子化合物的组合物。更具体而言,本发明涉及包含具有全氟醚基团和反应性硅烷基团的阳离子化合物的水性组合物,以及它们在基底保护中的使用方法。

背景技术

[0002] 一些氟化化合物已被证实可以对诸如纺织品、纸张、非织造材料、皮革及砖石的基底赋予斥水性、斥油性或这两种性质。纺织品包括天然纤维(如棉)及合成纤维(如聚酯)。纸质基底包括用于食品包装的纸张。通过对(例如)基底的表面施加包含氟化化合物的组合物可获得排斥性。在许多情况下,以包含大量有机溶剂的组合物形式对基底的表面施加氟化化合物。在某些情况下,有机溶剂是易燃或可燃的。在某些情况下,有机溶剂含有包含卤素的物质,如四氯乙烯或三氯三氟乙烷。对基底施加包含氟化化合物的组合物方法包括由加压容器(如气溶胶罐)进行溶液喷涂。

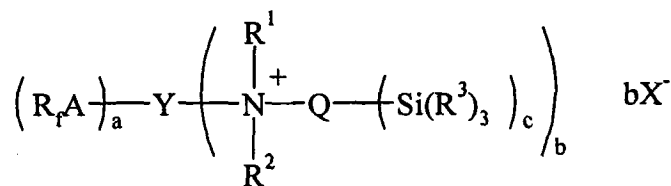
[0003] 在许多情况下,氟化化合物的组合物包含有机(包括含卤素的)溶剂,因为氟化化合物在其它溶剂中的溶解度有限。然而,由于种种原因,人们意识到使用含有大量易燃或可燃有机溶剂的组合物可能是不太理想的。类似地,人们意识到使用含有大量含卤素之溶剂的组合物可能是不太理想的。

发明内容

[0004] 我们认识到,迄今为止尚难以开发出包含氟化化合物和理想溶剂的组合物,用以对基底赋予(例如)斥水性、斥油性或这两种性质。因此需要获得包含氟化化合物(特别是阳离子氟化化合物)的组合物,其含有水性或基本上水性的介质,或者可以由水性或基本上水性的介质得到之,并且可以对基底(更具体而言,对基底的表面)赋予斥水和斥油性。

[0005] 在一方面,本发明提供包含至少一种式 I 化合物的组合物:

[0006]



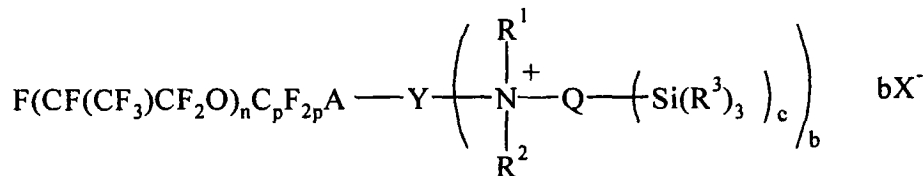
I

[0007] 其中 a、b 和 c 各自独立地为约 1 至约 3 的整数;R_f 是全氟醚基团;A 是式为 -CdH_{2d}ZC_gH_{2g}- 的连接基团,其中 d 和 g 独立地为约 0 至约 10 的整数,且 Z 选自共价键、羰基、磺酰基、酰胺基、亚磺酰氨基、亚氨基羰基、亚氨基磺酰基、氧羰基、脲基、氨基甲酸酯基、碳酸酯基和羰氧基;Y 是具有约 1 至约 10 个碳原子的约 2 至约 6 价桥连基团,且包含至少一个亚烷基或亚芳基;Q 是具有约 1 至约 10 个碳原子的约 2 至约 6 价连接基团,且包含至少一个亚烷基或亚芳基;R¹ 和 R² 独立地选自氢原子、烷基、芳基和芳烷基;每个 R³ 独立地

选自羟基、烷氧基、酰基、酰氧基、卤素基团和聚醚基团； X^- 是抗衡离子，其选自无机阴离子、有机阴离子以及它们的组合。

[0008] 在一些实施例中，本发明提供包含至少一种式 II 化合物的组合物：

[0009]



II

[0010] 其中 n 是约 2 至约 12 的整数； p 是约 1 至约 6 的整数； b 和 c 各自独立地为约 1 至约 3 的整数； A 是式为 $-CdH_{2d}ZCgH_{2g}-$ 的连接基团，其中 d 和 g 独立地为约 0 至约 10 的整数，且 Z 选自共价键、羰基、磺酰基、酰胺基、亚磺酰氨基、亚氨基羰基、亚氨基磺酰基、氧羰基、脲基、氨基甲酸酯基、碳酸酯基和羰氧基； Y 是包含具有约 1 至约 6 个碳原子的亚烷基的桥连基团； Q 是包含具有约 1 至约 6 个碳原子的亚烷基的连接基团； R^1 和 R^2 独立地为具有约 1 至约 4 个碳原子的烷基；每个 R^3 独立地选自羟基、甲氧基、乙氧基、乙酰氧基、氯基团和聚醚基团；且 X^- 是抗衡离子，其选自卤离子、硫酸根离子、磷酸根离子、链烷酸根离子、烷基磺酸根离子、芳基磺酸根离子、烷基膦酸根离子、芳基膦酸根离子、氟化链烷酸根离子、氟化烷基磺酸根离子、氟化芳基磺酸根离子、氟化烷基磺酰亚胺根离子、氟化烷基甲基化物离子以及它们的组合。

[0011] 本发明的组合物可用于保护基底，包括对基底赋予斥水性、斥油性或这两种性质。特别是，本发明的组合物可用于对基底的至少一个表面赋予斥水性、斥油性或这两种性质。本发明的组合物可以同包含能够与硅烷基团相容的官能团的纳米粒子接枝或共混。在一方面，所述纳米粒子包含羟基官能团。在一方面，所述纳米粒子为二氧化硅、钛或锆纳米粒子。

[0012] 在另一方面，本发明提供保护表面的方法，该方法包括 1) 提供包含式 I 或式 II 化合物的组合物，和 2) 使基底与该组合物相接触。在一方面，与基底接触之前，组合物可以同包含能够与式 I 或式 II 硅烷基团相容的官能团的纳米粒子接枝或共混。基底可以包括陶瓷、纺织品、硅酸盐、纸张、金属、木材和塑料。

[0013] 在另一方面，本发明提供一种套件，包括 a) 包含式 I 化合物的组合物，和 b) 套件的使用说明。

[0014] 这里所述的发明内容并非旨在描述本发明的所有每一个实施例或实施方式。由以下对本发明的详细描述和权利要求可显而易见本发明进一步的实施例、特征及优点。

具体实施方式

[0015] 在本申请全文中的若干处通过列举实例提供指导，可以使用这些实例的不同组合。在每一种情况下，所列举的系列仅作为具有代表性的类别，不应被理解成是排他性的系列。

[0016] 如本文所用，

[0017] 通过端点表述的任何数值范围包括该范围内所包含的所有数值（如，1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 等）；

[0018] 术语“一种”、“一个”、“所述”、“至少一种(个)”和“一种(个)或多种(个)”可互换使用。因此,举例来说,包含“一种”式 I 化合物的组合物可以被认为是表示该组合物包含“一种或多种”式 I 化合物;

[0019] 术语“全氟醚基团”是指具有至少一个氟-碳键并且基本上没有氢-碳键的醚基团;

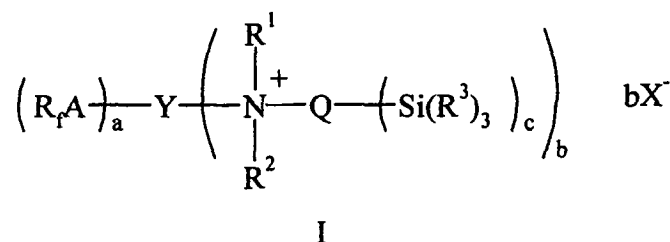
[0020] 术语“全氟聚醚基团”是指包含不止一个全氟醚基团的全氟醚基团;

[0021] 术语“全氟烷基”是指具有至少一个氟-碳键并且基本上没有氢-碳键的烷基;且

[0022] 术语“全氟亚烷基”是指具有至少一个氟-碳键并且基本上没有氢-碳键的亚烷基。

[0023] 在一方面,本发明提供包含至少一种式 I 化合物的组合物:

[0024]



[0025] 全氟醚基团 R_f

[0026] 单价全氟醚基团包含至少 1 个碳原子。全氟醚基团可以是直链全氟醚基团,或者也可以包含支链或环状结构。全氟醚基团中的氧原子可以在一个或多个直链、支链或环状结构上。全氟醚基团的重均分子量可以为约 200 至约 7000、约 500 至约 5000、约 1000 至约 5000、约 1000 至约 4000、约 1000 至约 3000 或约 1000 至 1500。在一些实施例中,全氟醚基团的重均分子量为约 300、约 400、约 600、约 800、约 1000、约 1200、约 1400、约 1600、约 1800、约 2000、约 2200、约 2400、约 2600、约 2800 或约 3000。

[0027] 全氟醚基团可以包含全氟烷基、全氟亚烷基或这两者。全氟烷基可以包含直链、支链或环状结构,或者包含这种结构的组合。在一些实施例中,全氟烷基包含不止一个直链、支链或环状结构。全氟烷基的非限制性例子包括全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟-2-丁基、全氟己基和全氟环己基、全氟环己基甲基。全氟亚烷基可以包含直链、支链或环状结构,或者包含这种结构的组合。在一些实施例中,全氟亚烷基包含不止一个直链、支链或环状结构。全氟亚烷基的非限制性例子包括全氟亚甲基、全氟亚乙基和全氟-1,2-亚丙基。

[0028] 在一些实施例中,全氟醚基团是包含至少两个氧原子的全氟聚醚基团。

[0029] 全氟醚基团可以包含 F(C_mF_{2m}O)_nC_pF_{2p}- 结构,其中 m 是至少约 1 的整数,n 是至少约 2 的整数,p 是至少约 1 的整数。可以理解的是,制备包含这种结构的全氟醚可能得到全氟醚的混合物,其中每种全氟醚包含具有不同整数值 m、n 和 p 的结构。这种全氟醚混合物可以具有非整数的 m、n 和 p 平均值。在一些实施例中,m 是约 1 至约 12 的整数,n 是约 2 至约 10 的整数,p 是约 1 至约 6 的整数。在一些实施例中,整数 m 大于约 2、大于约 4、大于约 6、大于约 8 或大于约 10。在一些实施例中,整数 n 大于约 2。在一些实施例中,整数 n 大于约 3、大于约 4、大于约 5、大于约 6、大于约 7、大于约 8 或大于约 9。在一些实施例中,p 是约 1 至约 10、约 1 至约 8 或约 1 至约 6 的整数。在一些实施例中,p 是整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9

或 10。子结构 $-C_mF_{2m}-$ 和 $-C_pF_{2p}-$ 可以独立地包含一种或多种直链、支链或环状结构。

[0030] 全氟醚基团可以包含 $F(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)-$ 结构, 其中 q 是大于约 1 的整数。可以理解的是, 制备包含这种结构的全氟醚可能得到全氟醚的混合物, 其中每种全氟醚包含具有不同整数值 q 的结构。这种全氟醚混合物可以具有非整数的 q 平均值。在一些实施例中, 整数 q 大于约 2、大于约 3、大于约 4、大于约 5、大于约 6、大于约 7、大于约 8、大于约 9、大于约 10、大于约 15、大于约 20 或大于约 25。在一些实施例中, q 是约 2 至约 12 的整数。全氟醚基团可衍生自 (例如) 四氟乙烯和六氟丙烯, 例如美国专利 No. 3, 882, 193 (Rice 等) 和 No. 3, 250, 807 (Fritz 等) 中所述。全氟醚基团可衍生自 (例如) 六氟环氧丙烷, 例如美国专利 No. 6, 923, 921 (Flynn 等) 和 No. 3, 250, 808 (Moore, Jr. 等) 中所述。

[0031] 连接基 A

[0032] 连接基 A 将全氟醚基团 R_f 连接至桥连基团 Y。连接基 A 的价态至少足以将全氟醚基团 R_f 连接至桥连基团 Y。在一些实施例中, 连接基 A 的价态为至少约 2。在一些实施例中, 连接基 A 的价态为约 2。在一些实施例中, 连接基 A 的价态为约 2 至约 6。

[0033] 连接基 A 可形成为全氟醚基团 R_f 的一部分, 即, 可以在把连接基 A 连接至桥连基团 Y 之前将其连接至全氟醚基团 R_f 。作为另外的选择, 连接基 A 可形成为桥连基团 Y 的一部分, 并且可以在其与全氟醚基团 R_f 连接之前将其连接至桥连基团 Y。作为另外的选择, 可以在全氟醚前体化合物和桥连基团 Y 的前体化合物的化学反应期间形成连接基 A。在此实施例中, 可以将连接基 A 基本上同时连接至全氟醚基团 R_f 和桥连基团 Y。在一些实施例中, 连接基 A 可以是二价的。

[0034] 在一些实施例中, 连接基 A 式可以为 $-C_dH_{2d}ZC_gH_{2g}-$, 其中 d 和 g 独立地为约 0 至约 10 的整数, 子基团 Z 选自共价键、羰基、磺酰基、酰胺基、亚磺酰氨基、亚氨基羰基、亚氨基磺酰基、氧羰基、脒基、氨基甲酸酯基、碳酸酯基和羰氧基。在一些实施例中, d 和 g 独立地为约 1 至约 4 的整数, Z 选自共价键、羰基、磺酰基、酰胺基、亚磺酰氨基、亚氨基羰基、亚氨基磺酰基、氧羰基、脒基、氨基甲酸酯基、碳酸酯基和羰氧基。在一些实施例中, 例如当 d 和 g 均为零时, 连接基 A 包括子基团 Z。

[0035] 在一些实施例中, 例如当 Z 是共价键时, 连接基 A 包含亚烷基。亚烷基可以包含直链、支链或环状结构。亚烷基可以还包含至少一个杂原子, 如氧、氮或硫。亚烷基可以包含至少约 1 个碳原子, 或包含多达约 2 个、多达约 3 个、多达约 4 个、多达约 5 个、多达约 6 个、多达约 7 个、多达约 8 个、多达约 9 个、多达约 10 个、多达约 14 个、多达约 16 个、多达约 18 个或多达约 20 个碳原子。亚烷基的非限制性例子包括亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丙基、1,4-亚丁基、1,4-亚环己基和 1,4-环己基二亚甲基。

[0036] 在一些实施例中, 连接基 A 还包含亚芳基。亚芳基包含一个或多个芳香环。当亚芳基包含不止一个芳香环时, 芳香环 (可以是相同或不同的) 可以是稠合的, 通过共价键相连, 或者经 (例如) 连接基团 (例如亚烷基或杂原子, 如氧) 相连。亚芳基可以包含至少一个杂原子, 如氧、氮或硫。亚芳基可以包含至少约 4 个碳原子, 或者包含至少约 5、至少约 6、至少约 10 或至少约 14 个碳原子。亚芳基的非限制性例子包括苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基、呋喃基和苯硫基。

[0037] 在一些实施例中, 连接基 A 可以包含亚芳烷基。在一些实施例中, 连接基 A 可以包含亚烷芳基。

[0038] 桥连基团 Y

[0039] 桥连基团 Y 桥接连接基 A 与阳离子氮原子。桥连基团 Y 的价态至少足以桥接连接基 A 与阳离子氮原子。例如式 I 和 II 所示,桥连基团 Y 可以具有至少约 $a+b$ 的价态。在一些实施例中,桥连基团 Y 的价态为约 2。在一些实施例中,桥连基团 Y 的价态大于约 2。在一些实施例中,桥连基团 Y 的价态为约 2 至约 6。桥连基团 Y 可以具有约 2 至约 6 的价态,可以包含约 1 至约 10 个碳原子,并且可以包含至少一个亚烷基或亚芳基。

[0040] 桥连基团 Y 可以形成为包含阳离子氮原子的基团的一部分。作为另外的选择,其可以形成为包含这种氮原子的基团的一部分,该氮原子后来季铵化形成阳离子氮原子。作为另外的选择,其可以形成在连接基 A 的前体化合物和含氮化合物的化学反应期间。在此实施例中,桥连基团 Y 可以基本上同时桥接连接基 A 和中性或阳离子氮原子。在一些实施例中,桥连基团 Y 可以是二价的。

[0041] 在一些实施例中,桥连基团 Y 包含亚烷基。亚烷基可以包含直链、支链或环状结构。亚烷基可以包含至少一个杂原子,如氧、氮或硫。亚烷基可以包含至少约 1 个碳原子,或者包含多达约 2、多达约 3、多达约 4、多达约 5、多达约 6、多达约 7、多达约 8、多达约 9、多达约 10、多达约 14、多达约 16、多达约 18 或多达约 20 个碳原子。亚烷基可以包含多于约 20 个碳原子。亚烷基的非限制性例子包括亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丙基、1,4-亚丁基、1,4-亚环己基和 1,4-环己基二亚甲基。

[0042] 在一些实施例中,桥连基团 Y 包含亚芳基。亚芳基包含一个或多个芳香环。当亚芳基包含不止一个芳香环时,芳香环(可以是相同或不同的)可以是稠合的,通过共价键相连,或者经(例如)连接基团(例如亚烷基或杂原子,如氧)相连。亚芳基可以包含至少一个杂原子,如氧、氮或硫。亚芳基可以包含至少约 4 个碳原子,或者包含至少约 5、至少约 6、至少约 10 或至少约 14 个碳原子。亚芳基的非限制性例子包括苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基、呋喃基和苯硫基。

[0043] 在一些实施例中,桥连基团 Y 包含亚芳烷基或亚烷芳基。亚芳烷基或亚烷芳基可以包含一个或多个芳香环。当亚芳烷基或亚烷芳基包含不止一个芳香环时,芳香环(可以是相同或不同的)可以是稠合的,通过共价键相连,或者经(例如)连接基团(例如亚烷基或杂原子,如氧)相连。亚芳烷基或亚烷芳基可以包含至少一个杂原子,如氧、氮或硫。亚芳烷基或亚烷芳基可以包含至少约 4 个碳原子,或者包含至少约 5、至少约 6、至少约 10 或至少约 14 个碳原子。

[0044] 连接基团 Q

[0045] 连接基团 Q 连接阳离子氮原子至硅原子。连接基团 Q 的价态至少足以连接阳离子氮原子至硅原子。例如式 I 和 II 所示,连接基团 Q 具有至少约 $c+1$ 的价态。在一些实施例中,连接基团 Q 的价态为约 2。在一些实施例中,连接基团 Q 的价态大于约 2。在一些实施例中,连接基团 Q 的价态为约 2 至约 6。连接基团 Q 可以具有约 2 至约 6 的价态,可以包含约 1 至约 10 个碳原子,并且可以包含至少一个亚烷基或亚芳基。

[0046] 连接基团 Q 可以形成为包含阳离子氮原子的基团的一部分。作为另外的选择,其可以形成为包含硅原子的基团的一部分。作为另外的选择,其可以形成在含氮化合物和含硅化合物的化学反应期间。在此实施例中,连接基团 Q 基本上同时连接中性或阳离子氮原子和硅原子。在一些实施例中,连接基团 Q 可以是二价的。

[0047] 在一些实施例中,连接基团 Q 包含亚烷基。亚烷基可以包含直链、支链或环状结构。亚烷基可以包含至少一个杂原子,如氧、氮或硫。亚烷基可以包含至少约 1 个碳原子,或者包含多达约 2 个、多达约 3 个、多达约 4 个、多达约 5 个、多达约 6 个、多达约 7 个、多达约 8 个、多达约 9 个、多达约 10 个、多达约 14 个、多达约 16 个、多达约 18 个或多达约 20 个碳原子。在一些实施例中,连接基团 Q 包含至少一个氧化亚烷基。在一些实施例中,连接基团 Q 包含聚(氧化亚烷基)基团,例如聚(氧亚乙基)基团。亚烷基可以包含多于约 20 个碳原子。亚烷基的非限制性例子包括亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丙基、1,4-亚丁基、1,4-亚环己基和 1,4-环己基二亚甲基。

[0048] 在一些实施例中,连接基团 Q 包含亚芳基。亚芳基包含一个或多个芳香环。当亚芳基包含不止一个芳香环时,芳香环(可以是相同或不同的)可以是稠合的,通过共价键相连,或者经(例如)连接基团(例如亚烷基或杂原子,如氧)相连。亚芳基可以包含至少一个杂原子,如氧、氮或硫。亚芳基可以包含至少约 4 个碳原子,或者包含至少约 5、至少约 6、至少约 10 或至少约 14 个碳原子。亚芳基的非限制性例子包括苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒎基、呋喃基和苯硫基。

[0049] 在一些实施例中,连接基团 Q 包含亚芳烷基或亚烷芳基。亚芳烷基或亚烷芳基可以包含一个或多个芳香环。当亚芳烷基或亚烷芳基包含不止一个芳香环时,芳香环(可以是相同或不同的)可以是稠合的,通过共价键相连,或者经(例如)连接基团(例如亚烷基或杂原子,如氧)相连。亚芳烷基或亚烷芳基可以包含至少一个杂原子,如氧、氮或硫。亚芳烷基或亚烷芳基可以包含至少约 4 个碳原子,或者包含至少约 5、至少约 6、至少约 10 或至少约 14 个碳原子。

[0050] R^1 、 R^2 和 R^3

[0051] 在式 I 和 II 化合物中, R^1 和 R^2 键合至阳离子氮原子。每个 R^1 和 R^2 可独立地选自氢原子、烷基、芳基和芳烷基。

[0052] 当 R^1 或 R^2 的任一个或两个是烷基时,烷基可以包含约 1 个碳原子、多于约 1 个碳原子、多于约 2 个碳原子、多于约 4 个碳原子、多于约 6 个碳原子、多于约 8 个碳原子、多于约 10 个碳原子、多于约 16 个碳原子或多于约 20 个碳原子。在一些实施例中,烷基包含 1 至 8 个碳原子。在一些实施例中,烷基包括直链烷基。在其它实施例中,烷基包括支链烷基。还在其它实施例中,烷基包括环烷基。当 R^1 和 R^2 每一个包含烷基时, R^1 和 R^2 可以包含相同的烷基,或者 R^1 和 R^2 可以包含不同的烷基。烷基的非限制性例子包括甲基、乙基、1-丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、2-乙基己基、辛基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十八烷基、环己基、4-甲基环己基、环己基甲基、环戊基和环辛基。

[0053] 当 R^1 或 R^2 任一个或两个是芳基时,芳基可以包含一个芳环或不止一个芳环。芳环可以包含多达 6 个碳原子、多达 8 个碳原子、,多达 10 个碳原子、,多达 12 个碳原子、多达 14 个碳原子、多达 16 个碳原子或多达 18 个碳原子。芳环可以包含杂原子,例如氮、氧或硫。如果在芳基上存在不止一个芳环,则芳环可以稠合在一起,或者它们可以通过化学键相连。当 R^1 和 R^2 每一个包含芳基时, R^1 和 R^2 可以包含相同的芳基或不同的芳基。芳基的非限制性例子包括取代和未取代的苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒎基和联苯基。

[0054] 当 R^1 或 R^2 中任一个或两个是芳烷基时,芳烷基可以包含一个芳环或不止一个芳

环。芳烷基可以包含多达 6 个碳原子、多达 8 个碳原子、多达 10 个碳原子、多达 12 个碳原子、多达 14 个碳原子、多达 16 个碳原子、多达 18 个碳原子或多达 20 个碳原子。如果芳烷基上存在不止一个芳环,则芳环可以稠合在一起,或者它们可以通过化学键相连。芳环上可以包含杂原子,例如氮、氧或硫。当 R^1 和 R^2 每一个包含芳烷基时, R^1 和 R^2 可以包含相同的芳烷基,或者 R^1 和 R^2 可以包含不同的芳烷基。芳烷基的非限制性例子包括苄基、1- 苄乙基、2- 苄乙基、3- 苄丙基、2- 萘乙基和 9- 蒎甲基。

[0055] 在式 I 和 II 化合物中,每个 R^3 独立地键合至硅原子。在一些实施例中,每个 R^3 独立地选自羟基、烷氧基、酰基、酰氧基、卤素基团和聚醚基团。在一些实施例中,至少一个 R^3 通过可水解键独立地键合至硅原子。就此而言,“通过可水解键键合”是指 R^3 - 硅键与水的反应性,即指能够发生水解反应的键。在一些实施例中, R^3 通过包含碳原子的键键合至硅原子,即 R^3 包含键合至硅原子的碳原子。在一些实施例中, R^3 通过包含非碳原子的键键合至硅原子。在一些实施例中, R^3 通过包含氧原子的键键合至硅原子,即 R^3 包含键合至硅原子的氧原子。在一些实施例中, R^3 通过包含氮原子的键键合至硅原子,即 R^3 包含键合至硅原子的氮原子。

[0056] 每个 R^3 可独立地为非离子基团或离子基团。离子基团可以是阳离子性、阴离子性或两性离子的。非离子基团的非限制性例子包括羟基、烷氧基、酰基、酰氧基、卤素和聚醚基团。烷氧基包括(例如)甲氧基和乙氧基。卤素基团包括(例如)氯、溴和碘基团。酰基包括(例如)乙酰基、丙酰基和苯甲酰基。酰氧基包括(例如)乙酰氧基和丙酰氧基。聚醚基团可以包含氧化亚烷基,例如式 (OC_vH_{2v}) 的基团,其中 v 是约 1 至约 6 的整数。包含氧化亚烷基的聚醚基团的非限制性例子包括聚(氧亚甲基)、聚(氧亚乙基)和聚(氧亚丁基)。在一些实施例中,聚醚基团包含约 1 至约 200 个氧化亚烷基。在一些实施例中,聚醚基团包含约 1 至约 5、约 1 至约 10、约 1 至约 20、约 1 至约 30、约 1 至约 40 或约 1 至约 50 个氧化亚烷基。

[0057] 离子基团的非限制性例子包括诸如 $-OCH_2CH_2N^+(CH_3)_3I^-$ 、 $-OCH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$ 和 $-OCH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$ 的基团。在一些实施例中,包含不止一个氧化亚烷基的聚醚基团还包含阳离子基团(如,包含阳离子氮原子的基团)、阴离子基团或阳离子基团和阴离子基团均有。

[0058] 抗衡离子 X^-

[0059] 抗衡离子 X^- 可以包括有机阴离子、无机阴离子或有机与无机阴离子的组合。在一些实施例中,抗衡离子 X^- 可由形成阳离子氮原子的化学反应产生,例如胺与烷基化剂(例如氯代烷基硅烷)之间的反应,该反应形成氮-碳键并取代氯离子。在一些实施例中,抗衡离子 X^- 可以由胺用酸的质子化产生。这种反应可以得到阳离子氮原子和酸的共轭碱(即抗衡离子 X^-)。在一些实施例中,抗衡离子 X^- 可以由离子交换反应产生,如其中一个阴离子交换另一个的反应。

[0060] 在一些实施例中,抗衡离子 X^- 可选自卤素离子(如氯离子、溴离子或碘离子)、硫酸根离子、磷酸根离子、链烷酸根离子(如乙酸根离子或丙酸根离子)、烷基磺酸根离子、芳基磺酸根离子(如苯磺酸根离子)、烷基膦酸根离子、芳基膦酸根离子、氟化链烷酸根离子(如三氟乙酸根离子)、氟化烷基磺酸根离子(如三氟甲烷磺酸根离子)、氟化芳基磺酸根离子(如 4- 氟苯基磺酸根离子)、氟化烷基磺酰亚胺根离子(如双(三氟甲基磺酰)亚胺根

离子)、氟化烷基甲基化物离子(如三(三氟甲基磺酰)甲基化物离子)以及它们的组合。

[0061] 溶剂

[0062] 本发明的组合物可以包含至少一种水溶性有机溶剂。本发明的组合物可以包含不到约 1 重量%至超过约 99 重量%的水溶性有机溶剂。组合物可以包含不到约 1 重量%、超过约 1 重量%、超过约 5 重量%、超过约 10 重量%、超过约 20 重量%、超过约 30 重量%、超过约 40 重量%、超过约 50 重量%、超过约 60 重量%、超过约 70 重量%、超过约 80 重量%、超过约 90 重量%或超过约 99 重量%的水溶性有机溶剂。

[0063] 水溶性有机溶剂可以按所有的有机溶剂与水的比例溶于水。水溶性有机溶剂可溶于水中多达约 1 重量%、多达约 2 重量%、多达约 5 重量%、多达约 10 重量%、多达约 20 重量%、多达约 30 重量%、多达约 40 重量%、多达约 50 重量%、多达约 60 重量%、多达约 70 重量%、多达约 80 重量%或多达约重量 90%。水溶性有机溶剂可溶于水中超过约 90 重量%。合适的有机溶剂包括酮(如丙酮)、醚(如二甲氧基乙烷、四氢呋喃)、酯(如乙酸甲酯)、碳酸酯(如碳酸丙二酯)、酰胺(如二甲基乙酰胺)、亚砷(如二甲基亚砷)、砷(如环丁砷)和醇(如乙醇、异丙醇、正丙醇)。在一些实施例中,水溶性有机溶剂包含丁氧基乙醇、甲氧基乙醇、丙二醇单丙醚和 1-甲氧基-2-丙醇中的一种或多种。在一些实施例中,水溶性有机溶剂包含用于制备式 I 或式 II 化合物的溶剂。在一些实施例中,水溶性有机溶剂包含非用于制备式 I 或式 II 化合物的溶剂,例如可以添加到组合物中的溶剂。在一些实施例中,可以在处理或配制步骤期间(例如在溶剂交换过程中)对组合物添加水溶性有机溶剂。

[0064] 本发明的组合物可以包含水。所存在的水可以为组合物的不到约 1 重量%至超过约 99 重量%。在一些实施例中,所存在的水超过组合物的约 1 重量%或约 10 重量%、约 20 重量%、约 30 重量%、约 40 重量%、约 50 重量%、约 60 重量%、约 70 重量%、约 80 重量%、约 90 重量%、约 95 重量%、约 97 重量%、约 98 重量%或约 99 重量%。

[0065] 本发明的组合物可以包含水和水溶性有机溶剂。水与水溶性有机溶剂的重量比可以为从不到 1 比 99 至大于 99 比 1。在一些实施例中,水与水溶性有机溶剂的重量比可以为至少约 1 比约 99、约 2 比约 98、约 5 比约 95、约 10 比约 90、约 15 比约 85、约 20 比约 80、约 30 比约 70、约 40 比约 50、约 50 比约 50、约 60 比约 40、约 70 比约 30、约 80 比约 20、约 90 比约 10、约 95 比约 5、约 98 比约 2 或约 99 比约 1。

[0066] 式 I 或式 II 化合物在水与水溶性有机溶剂的混合物中的浓度可以低于约 99 重量%、低于约 90 重量%、低于约 80 重量%、低于约 70 重量%、低于约 60 重量%、低于约 50 重量%、低于约 40 重量%、低于约 30 重量%、低于约 20 重量%或低于约 10 重量%。在一些实施例中,式 I 或式 II 化合物在水溶性有机溶剂与水的混合物中的浓度低于约 9 重量%、低于约 8 重量%、低于约 7 重量%、低于约 6 重量%、低于约 5 重量%、低于约 4 重量%、低于约 3 重量%、低于约 2 重量%、低于约 1 重量%或低于约 0.5 重量%。在各实施例中,水与水溶性有机溶剂的重量比大于约 90 比约 10,并且至少一种式 I 或式 II 化合物在水溶性有机溶剂与水的混合物中的浓度低于约 10 重量%、低于约 6 重量%、低于约 4 重量%、低于约 2 重量%或低于约 1 重量%。

[0067] 可选的添加剂

[0068] 本发明的组合物可以包含一种或多种添加剂。这种添加剂可以包括(例如)UV 吸

收剂、缓冲剂、防火剂、抗微生物剂（如杀真菌剂）或无机盐。

[0069] 稳定性

[0070] 本发明的组合物（特别是包含水的组合物）在室温下（即约 25℃）可以显示出时间长达一天、长达一周、长达两周、长达三周、长达一个月、长达三个月、长达六个月、长达一年、长达两年或长达三年的稳定性。组合物可以在高达 50℃ 的温度下显示出这种稳定性。如本文所用，术语“稳定性”是指本发明的组合物（特别是包含水的组合物）保持不发生显著物理变化的性质，即若干时间段内不出现大量的沉淀或大量的凝胶。在一些实施例中，稳定性的评价方式可以是，在一段时间内（如在存放期）视觉观察组合物样品中沉淀或凝胶的形成。应该承认，本发明的组合物在制备出来时可能有少量的沉淀或凝胶，或两者兼而有之，但这一较少的量基本上不会随着时间的推移而增多。

[0071] 方法和套件

[0072] 本发明提供一种保护表面的方法，该方法包括 1) 提供包含式 I 化合物的组合物，和 2) 使基底与该组合物相接触。在一方面，与基底接触之前，组合物可以同包含能够与式 I 或式 II 硅烷基团相容的官能团的纳米粒子接枝或共混。在一方面，纳米粒子包含羟基官能团。在一方面，纳米粒子是二氧化硅、钛或锆纳米粒子。

[0073] 接触步骤可以包括浸泡、喷涂、刷涂、辊涂、溢涂或凝结。基底可以包括陶瓷、纺织品、硅酸盐、纸张、金属、木材和塑料。在一些实施例中，基底可以是棉、粘胶纤维、毛织品、丝织品、聚酯、聚酰胺、苯乙烯聚合物和共聚物、乙酸纤维素、人造丝、粘土、陶瓷、玻璃、混凝土以及它们的组合。在一些实施例中，所述方法包括使基底与包含至少一种式 I 或式 II 化合物、至少一种水溶性有机溶剂和水的组合物相接触。

[0074] 基底可以包括陶瓷。这种陶瓷的形式（例如）可以为釉面或无釉瓷砖（如厨房或浴室瓷砖）。基底可以包括玻璃，例如玻璃纤维、火石玻璃或硼硅酸盐玻璃。基底可以包括混凝土，例如结构混凝土和装饰混凝土。在一些实施例中，基底可以是包含棉与聚酯的共混物或聚酰胺与聚酯的共混物的纺织品。在一些实施例中，基底包括诸如用在服装或室内装饰中的纺织品。

[0075] 接触步骤可以在室温（即约 25℃）或高温下进行。在一些实施例中，所述方法包括在使基底与本发明的组合物接触之前加热基底的步骤。在一些实施例中，所述方法包括在使基底与本发明的组合物接触之后加热基底的步骤。在使基底与本发明的组合物接触之后加热基底可以增大溶剂的蒸发速率。

[0076] 本发明的组合物可用于保护基底（特别是基底表面），从而使基底具有斥水、斥油性或兼有这两种性质，或者对基底提供斥污和 / 或斥垢性。对基底进行保护的結果是，由于受保护的基底或表面具有斥油和 / 或斥水的性质，受保护的基底（特别是受保护的基底的受保护表面）更易于清洁。在一些实施例中，通过一定量的式 I 或式 II 化合物保护基底，所述量足以使基底与去离子水或蒸馏水的前进接触角为至少约 70 度，与正十六烷的前进接触角为至少约 40 度。式 I 或式 II 化合物可以与基底反应形成离子键或共价键。在一些实施例中，在使基底与本发明的组合物接触之前或之后加热基底可以促进化合物与基底之间的反应。

[0077] 当（例如）基底是纺织品时，可以通过一定量的式 I 或式 II 化合物保护纺织品或纺织品表面，所述量足以使纺织品具有斥水性和 / 或斥油性。所需的斥水性和 / 或斥油性

程度可取决于（例如）纺织品的预期最终用途。在一些实施例中，可以通过一定量的式 I 或式 II 化合物保护纺织品表面，所述量足以使其对喷涂到纺织品上的水具有耐水性，即受保护的纺织品可以具有高“喷涂评级”值。

[0078] 保护表面的方法可以包括使本发明的组合物（特别是包含水溶性有机溶剂的组合物）与水结合。可以通过对组合物添加水或者通过对水添加组合物的方式使本发明的组合物与水结合。在一些实施例中，所述提供步骤包括使组合物与水结合。在一些实施例中，使本发明的组合物与水结合包括用水稀释本发明的组合物。

[0079] 在一些实施例中，可以在使基底（或者特别是基底表面）与本发明的组合物接触之前对其进行清洁。在使基底与本发明的组合物接触之前对其进行清洁的方式可以是（例如），用水或用有机溶剂清洗基底。

[0080] 在另一方面，本发明提供具有包含式 I 化合物的组合物的套件。在一些实施例中，该套件可以包括涂敷器，所述涂敷器包括容器、喷涂器、刷、辊或它们的组合。在一些实施例中，该套件可以包括套件的使用说明。这些说明可以包括对（例如）有关组合物与水的结合或用水稀释组合物的说明。这些说明还可以包括有关选择使基底与本发明的组合物相接触之方法的资料。

[0081] 实例

[0082] 除另指明外，所有的溶剂和试剂均购自或可购自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司。

[0083] 喷涂评级 (SR) 测试方法

[0084] 被处理基底的喷涂评级是表征经处理的基底对冲击它的水的动态排斥性的值。排斥性的测定通过“2001 Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC)”中公布的测试方法 22-1996 进行，以受测试基底的“喷涂评级” (SR) 表示。通过从 15cm 的高度上把 250ml 水喷到基底上来得到喷涂评级。采用 0 至 100 的等级对润湿模式进行视觉评级，其中 0 表示完全润湿，100 表示完全不润湿。

[0085] 斥水性 (WR) 测试方法

[0086] 使用一系列水-异丙醇测试液测量基底的斥水性 (WR)，以被处理基底的“WR”评级表示。WR 评级对应于经 15 秒暴露之后不渗透或润湿基底表面的渗透力最强的测试液。对被渗透的或只耐受 100% 水 (0% 异丙醇) (即渗透性最差的测试液) 的基底给出的评级为 0，而对耐受 100% 异丙醇 (0% 水) (渗透力最强的测试液) 的基底给出的评级为 10。通过以测试液中的异丙醇百分比除以 10 计算其它的中间评级，例如对于耐受 70% / 30% 的异丙醇 / 水共混物 (但不耐受 80% / 20% 共混物) 的被处理基底给出的评级为 7。

[0087] 斥油性 (OR) 测试方法

[0088] 按“American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC)”的标准测试方法 No. 118-1983 测量基底的斥油性，该测试基于被处理基底对不同表面张力油的渗透的耐受性。对只耐受 Nujol[®] 矿物油 (渗透性最差的测试油) 的被处理基底给出的评级为 1，而对耐受正庚烷 (渗透性最强的测试液) 的被处理基底给出的评级为 8。通过使用其它纯油或混合油确定其它中间值，如表 1 所示。

[0089] 表 1. 用于斥油性 (OR) 的测试液

[0090]

| AATCC 斥油性 评级号 | 组成 |
|------------------|--------------------|
| 1 | NUJOL® |
| 2 | NUJOL®/正-十六烷 65/35 |
| 3 | 正十六烷 |
| 4 | 正-十四烷 |
| 5 | 正-十二烷 |
| 6 | 正-癸烷 |
| 7 | 正辛烷 |
| 8 | 正庚烷 |

[0091] 实例 1[0092] 制备式 I 化合物

[0093] 向配有磁力搅拌棒的 500 毫升圆底烧瓶中装入重均分子量为大约 1285 克 / 摩尔的甲基酯封端型全氟聚醚低聚物 (100 克, 制备基本上如美国专利 No. 3, 250, 808 (Moore, Jr. 等) 中所述)、N,N-二甲基氨基丙胺 (8.1 克) 和甲基叔丁基醚 (100 克)。该烧瓶配有回流冷凝器, 搅拌混合物并加热回流。利用红外光谱监视反应进程。经大约 12 小时后, 使混合物冷却至室温, 然后进行真空过滤。使用旋转蒸发器除掉挥发性成分以得到反应中间体。

[0094] 然后向配有磁力搅拌棒的 50 毫升圆底烧瓶中装入该反应中间体 (1 克) 和 3-氯丙基三甲氧基硅烷 (0.148 克)。该烧瓶配有回流冷凝器, 搅拌混合物并在氮气氛下加热至大约 140°C 的温度。经大约 12 小时后, 使混合物冷却到室温以得到产物。产物的 ¹H NMR 光谱与已知的结构一致。

[0095] 比较例 1[0096] 制备含氟脂肪族铵硅烷化合物

[0097] 向配有机械搅拌器和连有鼓泡器的氮入口管的 500 毫升三颈圆底烧瓶中装入 C₆F₁₃CH₂CH₂OH (72.86 克, 购自北卡罗来纳州霍利山的 Clariant 公司)、三乙胺 (23.27 克) 和甲基叔丁基醚 (121.29 克)。使烧瓶在冰浴中接受冷却, 其内含物处于氮气氛下。烧瓶另外配有漏斗, 然后通过漏斗在大约 120 分钟内加入甲磺酰氯 (25.20 克)。使混合物过夜暖至室温。然后用 1N HCl (120 克) 水溶液洗涤混合物, 然后用 2 重量% 碳酸钠水溶液 (120 克) 洗涤。通过无水硫酸镁干燥混合物。然后过滤混合物。使用旋转蒸发器除掉溶剂以得到固体中间产物。

[0098] 向配有磁力搅拌棒的 50 毫升圆底烧瓶中装入该中间产物 (1 克) 和 3-N,N-二甲基丙基三甲氧基硅烷 (0.4688 克)。在氮气氛下搅拌混合物, 并加热到大约 80°C 达大约 4 小时。然后使混合物冷却到室温以得到产物。

[0099] 实例 2 和 3

[0100] 溶液的稳定性

[0101] 评价包含实例 1 和比较例 1 产物的组合物的溶液稳定性。对于实例 2,取实例 1 的产物在 99 重量份水与 1 重量份异丙醇的混合物中的 1 重量%溶液 25 毫升于带螺帽的玻璃小瓶中,将其存放在 65°C 烘箱中。一周过后没有观察到凝胶化或沉淀。三周过后没有观察到凝胶化或沉淀。对于实例 3,取比较例 1 的产物在水中的 1 重量%溶液 25 毫升于带螺帽的玻璃小瓶中,将其存放在 65°C 烘箱中。一周过后没有观察到凝胶化或沉淀。

[0102] 实例 4-9

[0103] 如上所述确定喷涂以实例 1 化合物的溶液的三种织物的斥油性 (OR)、斥水性 (WR) 及喷涂评级 (SR)。使用气溶胶喷涂器 (可以按商品名 PREVAL 喷涂器得自纽约州扬克斯的精密阀有限公司) 把实例 1 化合物的 1 重量%溶液喷涂到下面的每个织物上,所述溶液是在异丙醇于水中的 1 体积百分比混合物中的溶液:棉织物 (400M 样式,可得自宾夕法尼亚州 West Pittiston 的 Testfabrics 公司)、65/35 聚酯 / 棉混纺织物 (7436 样式,可得自宾夕法尼亚州 West Pittiston 的 Testfabrics 公司) 和土黄色棉斜纹织物 (可得自南卡罗来纳州格拉尼特维尔的 Avondale Mills 公司)。每一织物上喷涂 10 至 12 克溶液。对于实例 4-6,使经喷涂的织物在室温空气中过夜干燥。对于实例 7-9,使用熨斗干燥经喷涂的织物 (干;最高温度设置)。在测试前将熨过的织物在室温下过夜搁置。数据列于表 2。

[0104] 表 2. 实例 4-9 的测试结果。

[0105]

| 实例 | 织物 | WR | OR | SR |
|----|--------------|----|----|----|
| 4 | 400M 棉 | 3 | 5 | 50 |
| 5 | 65/35 聚酯 / 棉 | 3 | 5 | 50 |
| 6 | 黄色棉斜纹织物 | 0 | 4 | 0 |
| 7 | 400M 棉 | 2 | 5 | 60 |
| 8 | 65/35 聚酯 / 棉 | 3 | 5 | 60 |
| 9 | 土黄色棉斜纹织物 | 0 | 5 | 0 |

[0106] 实例 10-11 和比较例 2-3

[0107] 两种织物 (实例 10 和比较例 2 中,65/35 聚酯 / 棉混纺织物;实例 11 和比较例 3,400M 棉织物) 各以溶液进行浸染,所述溶液的制备方式是,用水稀释异丙醇中 50 重量%的实例 1 化合物的溶液 (实例 10-11),或者用水稀释市售的织物保护剂 (可按商品名 3MPROTECTIVE CHEMICAL PM-930 获得),从而提供通过应用浸染可提供 1.2 重量%固体到织物上的组合物。每个浸染织物在室温空气中过夜干燥。如上所述确定织物的斥油性 (OR)、斥水性 (WR) 及喷涂评级 (SR)。数据列于表 3。

[0108] 表 3. 实例 10-11 和比较例 2-3 的测试结果

[0109]

| 实例 | 织物 | WR | OR | SR |
|-------|--------------|----|----|----|
| 10 | 65/35 聚酯 / 棉 | 3 | 6 | 50 |
| 11 | 400M 棉 | 0 | 5 | 50 |
| 比较例 2 | 65/35 聚酯 / 棉 | 1 | 5 | 0 |
| 比较例 3 | 400M 棉 | 0 | 5 | 0 |

[0110] 实例 12 和比较例 4-6[0111] 动态接触角测量

[0112] 对于实例 12 和比较例 4-5 的每一个,用测试溶液涂布两片载玻片(每片表面面积为 19.35 平方厘米)。对于实例 12,把载玻片浸到由实例 1 化合物在异丙醇的 5 重量%水溶液里形成的 1 重量%溶液当中。对于比较例 4,把载玻片浸到由比较例 1 的化合物在异丙醇的 5 重量%水溶液里形成的 1 重量%溶液当中。对于比较例 5,把载玻片浸到可按商品名 3M EASY CLEAN COATING ECC-1000 得自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司的含氟聚合物涂布溶液当中。对于比较例 6,评价未经处理的载玻片。然后用水冲洗每个载玻片,并在室温下过夜干燥。一组载玻片(各取自实例 12 和比较例 4-6)用重效擦洗垫(可按商品名 SCOTCH-BRITE 得自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司)擦洗十次。使用 VCA-2500XE 型视频接触角分析仪(购自马萨诸塞州比勒里卡的 ASTProducts 公司)对每个表面测量水(去离子水和过滤过的水)和正十六烷(试剂级)的动态接触角。数据列于表 4。在表 4 中,术语“涂布材料”指的是玻璃上的涂料组合物,“H”指的是十六烷,“W”是指水,“adv”是指前进接触角,“rec”是指后退接触角。例如“W-adv”是指水的前进接触角。

[0113] 表 4. 实例 12 和比较例 4-6 的接触角数据。

[0114]

| 实例 | 涂布材料 | W-adv | W-rec | H-adv | H-rec |
|--------------|----------|-------|-------|-------|-------|
| 12 | 实例 1 | 75° | 48° | 68° | 52° |
| 12(擦洗过) | 实例 1 | 73° | 45° | 62° | 43° |
| 比较例 4 | 比较例 1 | 97° | 63° | 54° | 45° |
| 比较例 4(擦洗过) | 比较例 1 | 93° | 47° | 49° | 40° |
| 比较例 5 | ECC-1000 | 82° | 47° | 63° | 49° |
| 比较例 5(擦洗过) | ECC-1000 | 80° | 65° | 55 | 49° |

| 实例 | 涂布材料 | W-adv | W-rec | H-adv | H-rec |
|--------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 比较例 6 | 无 | 0° | 0° | 0° | 0° |
| 比较例 6(擦洗过) | 无 | 0° | 0° | 0° | 0° |

[0115] 本文中引用的专利、专利文件和出版物的完整公开内容均以引用的方式全文并入,就如同每个单独地并入。在不偏离本发明范围和实质的情况下,对本发明的各种修改和变动对于本领域技术人员而言是显而易见的。应当理解的是,本发明并非意图受本文中示出的示例性实施例和实例的不当限制,这些实例和实施例仅以举例的方式提供,本发明的范围仅旨在受本文示出的以下权利要求书的限制。