

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480014899.7

[51] Int. Cl.

C09D 4/00 (2006.01)

C08J 3/09 (2006.01)

C04B 41/49 (2006.01)

C03C 17/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 1 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100453605C

[22] 申请日 2004.5.27

[21] 申请号 200480014899.7

[30] 优先权

[32] 2003.5.29 [33] US [31] 10/447802

[86] 国际申请 PCT/US2004/016759 2004.5.27

[87] 国际公布 WO2004/113457 英 2004.12.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.29

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 马克·J·佩尔利特

迈克尔·S·特拉萨斯

鲁道夫·J·达姆斯

[56] 参考文献

US5922787A 1999.7.13

US2002/0142097A1 2002.10.3

CN1180415A 1998.4.29

WO02/30848A1 2002.4.18

JP2000-290286A 2000.10.17

审查员 裴少平

[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 郭国清 樊卫民

权利要求书 6 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

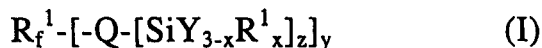
用于水性输送自乳化氟化烷氧基硅烷的组合物

[57] 摘要

本发明涉及将自乳化氟化烷氧基硅烷水性输送到基底上的组合物，从而使基底带有防油和防水涂层，也涉及处理基底使其具有防油和防水性能的方法，还涉及带有由该组合物制得的涂层的制品。

1. 一种可稀释的非水性浓缩物，含有均匀的混合物，该混合物含有：

(a) 至少一种通式 I 所示的自乳化氟化烷氧基硅烷：



其中 R_f^1 代表单官能或双官能的氟化基团；

Q 独立地代表有机双官能或三官能连接基团；

R^1 独立地代表 C_1 - C_4 烷基；

Y 独立地代表 C_1 - C_4 烷氧基或结构 $-O-A-R^3$ 的亲水性烷氧基，条件是在氟化烷氧基硅烷中存在至少一个亲水性烷氧基，其中每个 A 独立地包括双官能亲水性基团：a) 通式为 $(CHR^2-CH_2O)_q$ ，其中 q 是 1~40 的数字， R^2 独立地是氢或甲基，且至少 70% 的 R^2 是氢；或(b) 通过除去一个 OH 和一个羟基氢衍生于多元醇或其烷基醚或聚醚衍生物；和其中 R^3 独立地是氢或 1~4 个碳原子的低级烷基；

x 是 0 或 1；

y 是 1 或 2；

z 是 1 或 2；及

(b) 至少一种有机助溶剂、至少一种氟化表面活性剂或二者。

2. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物，其中 R_f^1 代表单官能的全氟聚醚，其包括：选自 $(C_nF_{2n+1})-$ 、 $(C_nF_{2n+1}O)-$ 或 $(X'C_nF_{2n}O)-$ 的端基，其中 X' 是 H、Cl 或 Br，其中 n 是 1~6；及选自 $-(C_nF_{2n})-$ 、 $-(C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ 及其组合的全氟化重复单元，其中 Z 是氟原子、全氟烷基、氧取代的全氟烷基、全氟烷氧基或氧取代的全氟烷氧基，其中 n 是 1~6。

3. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物，其中 R_f^1 代表双官能的全氟聚醚，其包括选自 $-(C_nF_{2n})-$ 、 $-(C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ 及其组合的全氟化重复

单元, 其中 Z 是氟原子、全氟烷基、氧取代的全氟烷基、全氟烷氧基或氧取代的全氟烷氧基, 其中 n 是 1~6。

4. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中 R_f^1 代表单官能的全氟聚醚, 其选自 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 和 $CF_3O(C_2F_4O)_pCF_2-$, 其中 p 的平均值是 4~50。

5. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中 R_f^1 代表双官能的全氟聚醚, 其选自 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$ 和 $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$, 其中 n 为 2~4; $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ 及 $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3-$, 其中 m 和 p 的平均值为 0~50, 条件是 m 和 p 不同时为 0。

6. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中 R_f^1 是单官能或双官能的全氟烷基或全氟亚烷基, 其通式分别为 $C_nF_{2n+1}-$ 和 $-C_nF_{2n}-$, 其中 n 是 3~20。

7. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中 R_f^1 是 $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$, 其中 m 和 p 的平均值为 1~20, $m+p \leq 20$, 及 n 为 2~4。

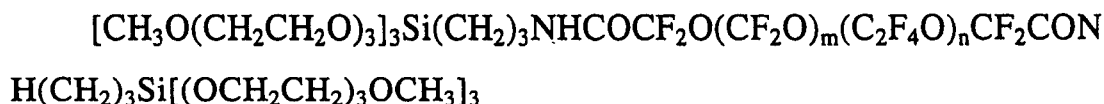
8. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中 R_f^1 是 $-CF_2O(CF_2O)_m(CF_2CF_2O)_pCF_2-$, 其中 $m+p$ 的平均值为 16~24。

9. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中 R_f^1 是 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$, 其中 p 的平均值为 4~15。

10. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中 R_f^1 是 $CF_3O(CF_2CF_2O)_pCF_2-$, 其中 p 的平均值为 5~20。

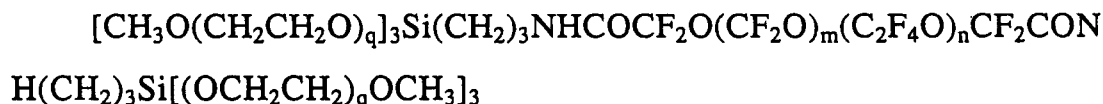
11. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中 R_f^1 是 $CF_3CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_n-$, 其中 n 的平均值为 1~20。

12. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中所述的至少一种氟化烷氧基硅烷包括:



其中 m 平均值为 10~12, n 平均值为 10~12。

13. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中所述的至少一种氟化烷氧基硅烷包括:



其中 m 平均值为 10~12, n 平均值为 10~12, q 平均值为 7~8。

14. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中所述的至少一种氟化表面活性剂包括:



15. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中所述的至少一种氟化表面活性剂包括:

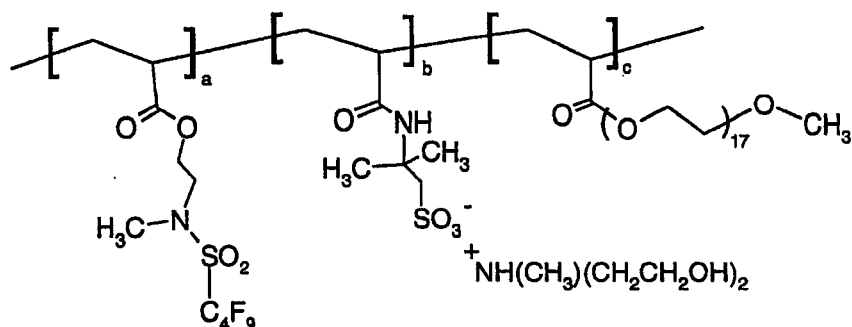


16. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中所述的至少一种氟化表面活性剂是聚合的氟化表面活性剂。

17. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中所述的至少一种氟化表面活性剂是无规共聚物氟化表面活性剂。

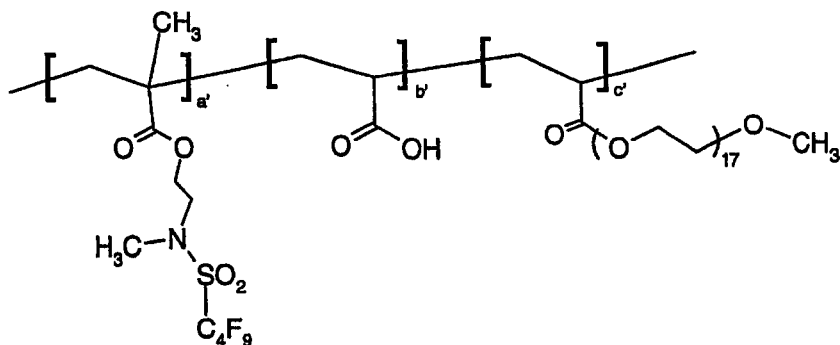
18. 如权利要求 17 所述的可稀释的非水性浓缩物, 其中所述的无

规共聚物氟化表面活性剂包括:



其中 a: b: c 的摩尔比为 30: 1: 32, 及其中无规共聚物氟化表面活性剂的分子量为 1,000~4,000 克/摩尔。

19. 如权利要求 17 所述的可稀释的非水性浓缩物，其中所述的无规共聚物氟化表面活性剂包括：

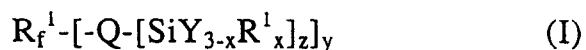


其中 a': b': c' 的摩尔比为 3: 3: 1, 及其中表面活性剂的分子量为 5,000~40,000 克/摩尔。

20. 如权利要求 1 所述的可稀释的非水性浓缩物, 还包括至少一种添加剂。

21. 一种水性稀释物, 含有:

- a. 含有水或水性溶剂混合物的稀释介质，该水性溶剂混合物含有水和至少一种有机助溶剂；及
- b. 可稀释的非水性浓缩物，其含有均匀的混合物，该混合物含有：
- i. 至少一种通式 I 所示的自乳化氟化烷氧基硅烷：



其中 R_f^1 代表单官能或双官能的全氟聚醚, 该全氟聚醚含有选自如下的全氟化重复单元: $-(C_nF_{2n})-$ 、 $-(C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ 及其组合, 其中, Z 选自氟原子、全氟烷基、氧取代的全氟烷基、全氟烷氧基和氧取代的全氟烷氧基, 其中, n 是 1~6;

Q 独立地代表有机双官能或三官能连接基团;

R^1 独立地代表 C_1 - C_4 烷基;

Y 独立地代表 C_1 - C_4 烷氧基或结构 $-O-A-R^3$ 的亲水性烷氧基, 条件是在氟化烷氧基硅烷中存在至少一个亲水性烷氧基, 其中每个 A 独立地包括双官能亲水性基团: a) 通式为 $(CHR^2-CH_2O)_q$, 其中 q 是 1~40 的数字, R^2 独立地是氢或甲基, 且至少 70% 的 R^2 是氢; 或(b) 通过除去一个 OH 和一个羟基氢衍生于多元醇或其烷基醚或聚醚衍生物;

和其中 R^3 独立地是氢或 1~4 个碳原子的低级烷基;

x 是 0 或 1;

y 是 1 或 2;

z 是 1 或 2; 及

ii. 至少一种有机助溶剂、至少一种氟化表面活性剂或二者。

22. 如权利要求 21 所述的水性稀释物, 其中所述的可稀释的非水性浓缩物还包括至少一种添加剂。

23. 一种处理基底的方法, 包括如下步骤: 将权利要求 21 所述的水性稀释物涂敷到所述基底上, 及固化所述的水性稀释物。

24. 一种制品, 其包括:

a. 基底; 及

b. 在所述基底上的涂层, 其通过将权利要求 21 所述的水性稀释物涂敷到所述基底上并固化所述的水性稀释物而得到。

25. 如权利要求 24 所述的制品, 其中所述基底包括玻璃。

26. 如权利要求 24 所述的制品，其中所述基底包括陶瓷。

27. 如权利要求 24 所述的制品，其中所述基底包括抗反射膜。

用于水性输送自乳化氟化烷氧基硅烷的组合物

发明领域

本发明涉及将自乳化氟化烷氧基硅烷水性输送到基底上。本发明尤其涉及一种可稀释的非水性浓缩物，其含有至少一种自乳化氟化烷氧基硅烷和含有至少一种有机助溶剂和至少一种氟化表面活性剂中的一种或两种，其与水或水性溶剂混合物一起可形成水性稀释物，从而可涂覆在基底上并固化。

发明背景

通过将熔融态或溶解在挥发性有机溶剂中的氟化硅烷涂敷到基底上，可将良好的防油和防水涂层涂覆到某些基底上。通过使用催化剂经加热可将涂敷的氟化硅烷固化，从而将氟化硅烷固定到基底上。(例如参见美国专利第 3,012,006 号(Holbrook et al.))。然而，使用挥发性有机溶剂通常对环境有害，并且由于溶剂的可燃性这也是很危险的。因此，需开发将氟化硅烷涂敷到基底上的任选方法，其使用水性输送。(例如参见美国专利第 5,274,159 号(Pellerite et al.)、美国专利第 5,702,509 号(Pellerite et al.)及美国专利第 5,550,184 号(Halling))。

用于将氟化烷氧基硅烷水性输送到基底上的公知组合物的一个问题在于这种组合物没有较长的保存期。另一个问题在于在将它们涂覆到基底上之前它们需要高剪切混合。公知的组合物具有较高的固体含量，因此生成较厚的涂层。

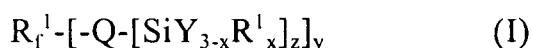
特别地，美国专利第 5,274,159 号(Pellerite et al.)描述了可以自乳化进水中的氟化烷氧基硅烷的制备。尽管它们可以自乳化从而提供良好的水性分散体，但是这种分散体与水接触后也没有较长的保存期，同时由于它们的粘性相对较高也难于稀释。

尽管使用水性输送将氟化硅烷(包括自乳化氟化烷氧基硅烷)水性输送到基底上在本领域是公知的,但是却一直需要可提供具有下述性质的用于水性输送自乳化氟化烷氧基硅烷的组合物: 1) 能保存相对较长的时间; 2) 不需要高剪切混合或输入其它的机械能量; 3) 具有相对较低的固体含量,这使得它们能在玻璃和其它基底上很容易较薄地涂覆; 及 4) 同时一旦涂敷到基底并固化,就能提供耐久的涂层。

发明概述

本发明提供用于水性输送自乳化氟化烷氧基硅烷的组合物。一种组合物是可稀释的非水性浓缩物,另一种组合物是水性稀释物,其含有可稀释的非水性浓缩物和稀释介质,稀释介质包括水或水性溶剂混合物。

可稀释的非水性浓缩物含有非水性均匀的混合物,该混合物含有(a)至少一种通式 I 所示的自乳化氟化烷氧基硅烷:



其中 R_f^1 代表单官能或双官能的氟化基团;

Q 独立地代表有机双官能或三官能连接基团;

R^1 独立地代表 C_1 - C_4 烷基;

Y 独立地代表 C_1 - C_4 烷氧基或结构-O-A- R^3 的亲水性烷氧基,条件是在氟化烷氧基硅烷中存在至少一个亲水性烷氧基,其中每个 A 独立地包括双官能亲水性基团: a) 通式为 $(CHR^2-CH_2O)_q$, 其中 q 是 1~40 的数字, R^2 独立地是氢或甲基,且至少 70% 的 R^2 是氢; 或(b)通过除去一个 OH 和一个羟基氢衍生于多元醇或其烷基醚或聚醚衍生物; 和其中 R^3 独立地是氢或 1~4 个碳原子的低级烷基;

x 是 0 或 1;

y 是 1 或 2;

z 是 1 或 2; 及

(b) 至少一种有机助溶剂和至少一种氟化表面活性剂中的一种或

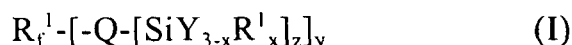
两种。

可稀释的非水性浓缩物任选地还含有至少一种添加剂。

可稀释的非水性浓缩物在涂覆到基底上之前必须用水或水性溶剂混合物稀释。有利的是，可稀释的非水性浓缩物在适合的保存条件下具有大于约 1 天的相对较长保存期，优选大于约 14 天，最优选大于约 6 个月。可稀释的非水性浓缩物比稀释形式运输和保存起来更经济。可稀释的非水性浓缩物可以在欲涂覆的位置稀释，这有利于使稀释的选择更具有灵活性，因此可更好地选择被涂敷的涂层的厚度。仅通过用手摇动可稀释的非水性浓缩物和水或水性溶剂混合物所成的混合物，就可将可稀释的非水性浓缩物分散进水或水性溶剂混合物中(从而形成水性稀释物)。不需要其它的机械处理，如高剪切混合或超声破碎。

水性稀释物含有：

- a. 含有水或水性溶剂混合物的稀释介质，该水性溶剂混合物含有水和至少一种有机助溶剂；及
- b. 可稀释的非水性浓缩物，其含有均匀的混合物，该混合物含有：
 - i. 至少一种通式 I 所示的自乳化氟化烷氧基硅烷：



其中 R_f^1 代表单官能或双官能的全氟聚醚，该全氟聚醚含有选自如下的全氟化重复单元：-(C_nF_{2n})-、-($C_nF_{2n}O$)-、-($CF(Z)$)-、-($CF(Z)O$)-、-($CF(Z)C_nF_{2n}O$)-、-($C_nF_{2n}CF(Z)O$)-及其组合，其中，Z 选自氟原子、全氟烷基、氧取代的全氟烷基、全氟烷氧基或氧取代的全氟烷氧基，其中，n 是 1~6；

Q 独立地代表有机双官能或三官能连接基团；

R^1 独立地代表 C_1 - C_4 烷基；

Y 独立地代表 C_1 - C_4 烷氧基或结构 -O-A- R^3 的亲水性烷氧基，条件是在氟化烷氧基硅烷中存在至少一个亲水性烷氧基，其中每个 A 独

立地包括双官能亲水性基团：a) 通式为 $(\text{CHR}^2\text{-CH}_2\text{O})_q$ ，其中 q 是 1~40 的数字， R^2 独立地是氢或甲基，且至少 70% 的 R^2 是氢；或(b) 通过除去一个 OH 和一个羟基氢衍生于多元醇或其烷基醚或聚醚衍生物；和其中 R^3 独立地是氢或 1~4 个碳原子的低级烷基；

x 是 0 或 1；

y 是 1 或 2；

z 是 1 或 2；及

ii. 至少一种有机助溶剂和至少一种氟化表面活性剂中的一种或两种。

水性稀释物可涂敷到基底上，从而提供耐久的涂层。有利的是，本发明的水性稀释物具有相对较低的固体含量，这使得它们能在玻璃或其它硅质基底上更容易较薄地涂覆，所述硅质基底例如具有对厚度敏感的光学性质的基底。本发明的水性稀释物在处理中没有使用有机溶剂或基本上减小了有机溶剂的使用，而有机溶剂是易燃的和/或对环境有害。水性稀释物在适合的保存条件下也具有至少几小时的保存期。

水性稀释物的保存期至少为几分钟，优选至少几小时，最优选至少 1 天。水性稀释物的保存期可以定义为：1) 稀释物保持稳定的时间(即没有固体沉淀)；和/或 2) 水性稀释物形成的涂层性能可以与新制的水性稀释物形成的涂层性能相比较时的时间。

本发明的其它实施方案包括处理基底的方法、含有基底及通过涂覆并固化水性稀释物而形成的涂层的制品。

发明详细说明

可稀释的非水性浓缩物

本发明的可稀释的非水性浓缩物是均匀的混合物，该混合物含有具有至少一个亲水性烷氧基(下面详细说明)的自乳化氟化烷氧基硅

烷；及至少一种有机助溶剂和至少一种氟化表面活性剂中的一种或两种。

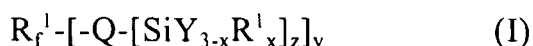
“均匀混合物”当用来指可稀释的非水性浓缩物时，解释为可稀释的非水性浓缩物是稳定的，即至少在从可稀释的非水性浓缩物制备水性稀释物所需的时间内基本上没有沉淀或基本上没有发生相分离，然而优选及为了商业实施的目的，可稀释的浓缩物在适合的保存条件下(封闭容器，无水，室温)至少在 1 小时内是稳定的，优选为 6 个月或更久。可稀释的非水性浓缩物可是透明的或有点浑浊。

术语“非水性”指没有加入水作为可稀释的非水性浓缩物的成分。然而，可以有从组合物的其它组分中外来的水，但是水的总量对可稀释的非水性浓缩物的保存期或稳定性不应有不利的影响(即优选为小于可稀释的非水性浓缩物的约 0.1wt%)。

自乳化氟化烷氧基硅烷

术语“自乳化”指的是氟化烷氧基硅烷可以在水或含有水和至少一种有机助溶剂的水性溶剂混合物中稀释并稳定，而不需要加入乳化剂。术语“稳定”指的是通过摇动自乳化氟化烷氧基硅烷和水的混合物，得到透明至略微浑浊的混合物，而基本上没有固体，并可以保持几分钟。然而，在一定量氟化表面活性剂存在下，氟化烷氧基硅烷和水的混合物可以“稳定”几小时。

可稀释的非水性浓缩物的自乳化氟化烷氧基硅烷具有如下通式



其中 R_f^1 代表单官能或双官能的氟化基团，任选地含有一个或多个醚氧原子，Q 独立地代表有机双官能或三官能连接基团， R^1 独立地代表 C_1 - C_4 烷基，Y 独立地代表 C_1 - C_4 烷氧基或结构-O-A- R^3 的亲水性烷氧基，条件是在氟化烷氧基硅烷中存在至少一个亲水性烷氧基，x 是 0 或 1，y 是 1 或 2，及 z 是 1 或 2。每个 A 独立地为双官能亲水性

基团：a) 通式为 $(\text{CHR}^2\text{-CH}_2\text{O})_q$ ，其中 q 是 1~40 的数字，优选 2~10， R^2 独立地是氢或甲基，且至少 70% 的 R^2 是氢；或(b) 通过除去一个 OH 和一个羟基氢衍生于多元醇或其烷基醚或聚醚衍生物，优选衍生于山梨糖醇和甘油。 R^3 独立地是氢或 1~4 个碳原子的低级烷基；

通式 I 中的 Y 其长度和数量可以变化，但数量和/或长度要足以使氟化烷氧基硅烷在水中自乳化和稳定。所需 Y 基团的数量和/或所需 Y 基团的长度可以使用常规实验来确定。

上面通式 I 中的单官能或双官能的氟化基团 R_f^1 代表氟化烷氧基硅烷，包括直链、支链和/或环状结构，其可是饱和或不饱和的。优选是全氟化基团(即所有的 C-H 键均被 C-F 键代替)。然而，氢或氯可以作为取代基来代替氟，只要对于每两个碳原子而言，二者中存在的任何一种不超过一个原子，并且优选地如果氢和/或氯存在，那么 R_f^1 基团以至少一个全氟甲基作为端基。

在一个实施方案中， R_f^1 包括含有选自如下的全氟化重复单元的单和/或双官能的全氟聚醚： $-(\text{C}_n\text{F}_{2n})-$ 、 $-(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z}))-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z})\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})-$ 、 $-(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 及其组合。在这些重复单元中，Z 是氟原子、全氟烷基、氧取代的全氟烷基、全氟烷氧基或氧取代的全氟烷氧基，所有的都可以是直链、支链或环状，并优选含有约 1~9 个碳原子和约 0~4 个氧原子。含有由这些重复单元组成的聚合物部分的全氟聚醚的例子公开在美国专利第 6,277,485 号(Invie et al.) 中。对于单官能的全氟聚醚而言，端基可以是 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})-$ 、 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{O})-$ 或 $(\text{X}'\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})-$ ，其中 X' 例如是 H、Cl 或 Br。优选地，这些端基是全氟化的。在这些重复单元或端基中， n 是 1~6，优选为 1~3。

优选的双官能的全氟聚醚的近似平均结构包括 $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2-$ ； $-\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_m\text{O}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ， n 为 2~4； $-\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2-$ ；及 $-(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_p$

$(\text{CF}_2)_3-$; 其中 m 和 p 的平均值为 0~50, 条件是 m 和 p 不同时为 0。在这些结构中特别优选的近似平均结构是 $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2-$ 及 $-\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_m\text{O}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)-$, 其中 n 为 2~4, $m+p$ 的平均值为约 4~约 20。

特别优选的单官能的全氟聚醚的近似平均结构包括 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 和 $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2-$, 其中 p 的平均值是 4~50。就合成而言, 这些化合物通常包括低聚物和/或聚合物分布, 所以 p 和 m 可以是非整数。近似平均结构是针对这种分布的近似平均。

作为合成中所用方法的结果, 这些分布也可含有不含有官能团的全氟链(惰性流体)或多于两个端基(支链结构)。通常可以使用含有按重量计小于约 10% 的非官能化的化合物(例如没有硅烷基团的那些)的分布。此外, 可以使用列出的通式 I 的任何化合物分布。

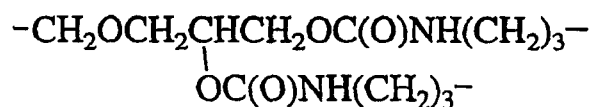
在全文中当用到分布(m 、 n 和 p)时, 例如, 术语“ p 的平均值”可以与术语“对 p 而言的平均值”、“数值平均 p ”及符号“ p_{avg} ”、“ p_{av} ”交换使用。

在另一个实施方案中, R_f^1 包括单和双官能的全氟烷基及全氟亚烷基, 其通式分别为 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-$ 和 $-\text{C}_n\text{F}_{2n}-$, 其中 n 是 3~20, 优选为 4~10。这种基团可以是直链或支链的或其混合物。

适合的连接基团 Q 包括双官能的或三官能的有机连接基团, 任选地其含有杂原子(例如硫、氧、氮等)和/或官能团(例如酰胺、酯、磺酰胺、碳酸酯等)。

Q 基团的例子包括包括但不限于, 双官能基团: $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 、 $-(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{S}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 及 $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R})(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$, 其中 R 是氢或 C_1 - C_4 烷基, 及其中 k 是 2~25;

及三官能基团:

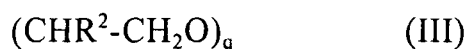


优选的连接基团(Q)是 $\text{-C(O)NH(CH}_2\text{)}_3\text{-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{O(CH}_2\text{)}_3\text{-}$ 及 $\text{-CH}_2\text{OC(O)N(R)(CH}_2\text{)}_3\text{-}$, R_f^1 是全氟聚醚。其它优选的连接基团(Q)是 $\text{-SO}_2\text{NR(C}_k\text{H}_{2k}\text{)-}$ 、 $\text{-C}_k\text{H}_{2k}\text{-}$, 其中 k 大于或等于 2; 及 $\text{-CH}_2\text{O(CH}_2\text{)}_3\text{-}$, 其中 R_f^1 是全氟烷基或全氟亚烷基。

Y 独立地代表 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基或亲水性烷氧基, 条件是存在至少一个亲水性烷氧基。亲水性烷氧基可以是通式:



其中 A 独立地是双官能亲水性基团(a), 通式为:



其中 q 是 1~40 的数字, 优选 2~10, R^2 独立地是氢或甲基, 且至少 70% 的 R^2 是氢; 或(b) 通过除去一个 OH 和一个羟基氢衍生于多元醇或其烷基醚或聚醚衍生物, 优选衍生于山梨糖醇和甘油。 R^3 独立地是氢或 1~4 个碳原子的低级烷基。优选的亲水性烷氧基衍生于聚氧化亚烷基醇。

本发明中优选的聚氧化亚烷基醇其分子量约 1500 克/摩尔(g/摩尔)。许多聚氧化亚烷基醇醚可以从商业上购得, 并以商标 CARBOWAX™ 和 CELLOSOLVE™ 出售(从 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wis. 得到)。优选的聚氧化亚烷基醇包括乙二醇和其单甲基或单乙基醚, 如二甘醇单甲醚, 三甘醇单甲醚和七甘醇单甲醚。

R^1 独立地代表 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基。优选的烷基例子包括甲基和乙基。

通式 I 的自乳化氟化烷氧基硅烷其分子量(数均)至少约为 300 克/

摩尔(g/摩尔), 优选地至少约为 500 克/摩尔, 最优选为至少约 1000 克/摩尔~3000 克/摩尔。

对于通式 I 而言, 优选的自乳化氟化烷氧基硅烷的基团包括如下的一些, 其中 R_f^1 是:

(a) $-\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_m\text{O}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)-$,

其中 m 和 p 的平均值为 1~20,

$m+p \leq 20$, 更优选 $m+p = \text{约 } 4 \sim \text{约 } 12$, 及

n 为 1~4; 或

(b) $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_2-$, $m+p$ 的平均值为 16~24;

(c) $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)-$, 其中 p 的平均值为 4~15;

(d) $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_2-$, 其中 p 的平均值为 5~20; 或

(e) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n-$, 其中 $n_{\text{avg}} = 1 \sim 20$ 。

Q 独立地是有机双官能或三官能连接基团, 任选地含有杂原子或官能团;

R^1 独立地是 C_1 - C_4 烷基;

Y 独立地是 C_1 - C_4 烷氧基或衍生于聚乙二醇单烷基醚的亲水性烷氧基, 条件是存在至少一个亲水性烷氧基;

x 是 0 或 1;

y 是 1 或 2; 及

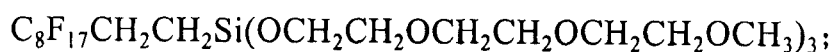
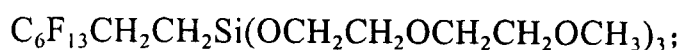
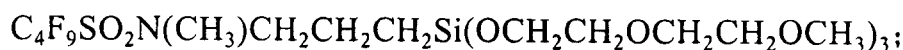
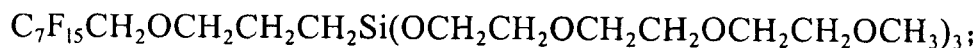
z 是 1 或 2。

当 R_f^1 是全氟烷基或全氟亚烷基时, R_f^1 可以包括直链、支链或环状结构, 其可是饱和或不饱和的。 R_f^1 可以由通式 $-\text{C}_{k'}\text{F}_{2k'+1}$ 的全氟烷基或 $-\text{C}_{k'}\text{F}_{2k}-$ 的全氟亚烷基来代表, 其中 k' 约为 3~20, 更优选地约为 6~12, 最优选约为 7~10。参照通式 I, 双官能或三官能的 Q 基团可以包括直链、支链或环状结构, 其可是饱和或不饱和的。

通常适合的自乳化氟化烷氧基硅烷包括异构体的混合物(例如含有直链和支链的全氟烷基的化合物的混合物)。也可使用具有不同 k' 值

的自乳化氟化烷氧基硅烷的混合物。

优选的氟化全氟烷基硅烷的例子包括但不限于下面的：



如果需要可以使用这些自乳化氟化烷氧基硅烷的混合物。

使用常规的技术可以合成通式 I 的自乳化烷氧基硅烷。例如，根据美国专利第 3,810,874 号(Mitsch et al.)和美国专利第 3,646,085 号(Bartlett)所教导的方法，可将商业上可购得的或容易合成的全氟聚醚酯与官能化的烷氧基硅烷结合，如 3-氨基丙基三烷氧基硅烷。也可以根据美国专利 5,274,159 (Pellerite et al.)所教导的方法，通过三烷氧基硅烷(如三甲氧基或三乙氧基硅烷)和醇(如三甘醇单甲醚)间的醇交换，来制备带有亲水性烷氧基的自乳化氟化烷氧基硅烷。下面的实施例中公开了这些方法的改进。这些材料在用于可稀释的非水性浓缩物之前可以被纯化也可不被纯化。

可稀释的非水性浓缩物组合物中通常所含的自乳化氟化烷氧基硅烷的量占可稀释的非水性浓缩物的约 10wt%~80wt%，优选为约 20wt%~75wt%，最优选为约 25wt%~50wt%。

有机助溶剂

本发明的可稀释的非水性浓缩物可含有一种或多种有机助溶剂。有机助溶剂是一种有机液体成分，其可使表面活性剂(如果存在)和自

乳化氟化烷氧基硅烷相容(在缺少有机助溶剂它们不相容的情况下),并可降低可稀释的非水性浓缩物的粘度。

适合的有机助溶剂是有机溶剂或有机溶剂的混合物,其包括但不限于脂肪醇,如甲醇、乙醇及异丙醇;酮,如丙酮或甲乙酮;酯,如乙酸乙酯或甲酸甲酯;醚,如二异丙醚,1,4-二氧六环己烷及二乙二醇二甲醚;及酰胺,如 N-甲基吡咯烷酮及 N,N-二甲基甲酰胺。可以单独使用氟化的有机溶剂或与非氟化的有机助溶剂一起使用,如七氟丁醇、三氟乙醇及六氟异丙醇。

优选的有机助溶剂是脂肪醇。一些优选的脂肪醇的例子是乙醇、甲醇、异丙醇和聚乙二醇。特别优选的是二甘醇和三甘醇单甲基和单乙基醚。

优选地,有机助溶剂是水可混溶的。此外,优选地,有机助溶剂的沸点低于 200°C。

在可稀释的非水性浓缩物中如果使用有机助溶剂,通常其含量达到可稀释的非水性浓缩物的约 75wt%,优选达到约 50wt%。

氟化表面活性剂

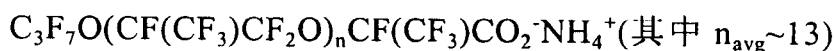
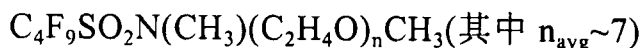
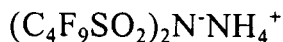
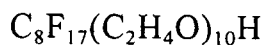
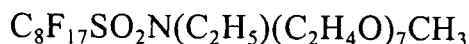
本发明中使用的自乳化氟化烷氧基硅烷由于存在亲水性烷氧基,因此可溶于水或自乳化。这意味着自乳化氟化烷氧基硅烷可以稀释进水或水性溶剂混合物,而不需加入乳化剂。尽管在本发明中不需要,但是在某些情况下将氟化表面活性剂加到可稀释的非水性浓缩物中,可以延长水性稀释物的使用寿命,这归因于用水或水性溶剂混合物所进行的稀释。例如,在没有氟化表面活性剂时,用含水稀释介质稀释自乳化氟化烷氧基硅烷后,几分钟内是稳定的,而在有氟化表面活性剂时,自乳化氟化烷氧基硅烷可以稳定几小时。

表面活性剂被定义为“一种物质：当在体系中以较低浓度存在时，其具有吸附在体系的表面或界面上的性质，并具有明显改变这些表面的表面或界面自由能的性质。”(Milton J. Rosen, “Surfactants and Interfacial Phenomena,” Second Ed., John Wiley & Sons, New York, NY, 1989, page 1)。这些表面活性剂具有“由对[a]溶剂具有极小的吸引力而被称为疏液基团的结构基团和对[a]溶剂具有极强吸引力而被称为亲液基团的基团所组成的特性分子结构....”(Milton J. Rosen, “Surfactants and Interfacial Phenomena,” Second Ed., John Wiley & Sons, New York, NY, 1989, pages 3-4)。当溶剂是水性的时，疏液基团通常是非极性基团，如烷基或氟化烷基，而亲液基团是极性基团。

术语“氟化的”(如用在术语氟化表面活性剂中)表明烷基部分的氢原子至少约 75%、优选至少约 85%、更优选至少约 95%被氟原子取代。任选地，其余的氢原子可被其它卤素原子取代，如被氯原子取代。

用在本发明中的氟化表面活性剂是两性物质，其包括一个或多个疏水性的氟化物部分及一个或多个可增溶的亲水性部分。这类物质公开在“Fluorinated Surfactants and Repellents”，Second Edition, by E. Kissa, Surfactant Science Series, Volume 97, Marcel Dekker, Inc.: New York, 2001, pp1-21。氟化表面活性剂其氟含量按重量计至少为 10%。这些氟化表面活性剂可是单体或聚合物，其分子量为约 300~100,000 克/摩尔，优选为约 400~20,000 克/摩尔。疏水性的氟化物基团例如可以是含有约 3~20 个碳原子的全氟烷基，或分子量为约 300~10,000 克/摩尔的一价或二价全氟聚醚。在氟化表面活性剂中的亲水性基团可以是阴离子型的(如羧酸盐)、阳离子型的(如季铵)、非离子型的(如低聚(氧乙烯))或两性型的(如氧化胺)，只要它们不含有可引起本发明的浓缩物不稳定的官能团，例如强酸性基团、强碱性基团或氟化物离子所引起的污染。

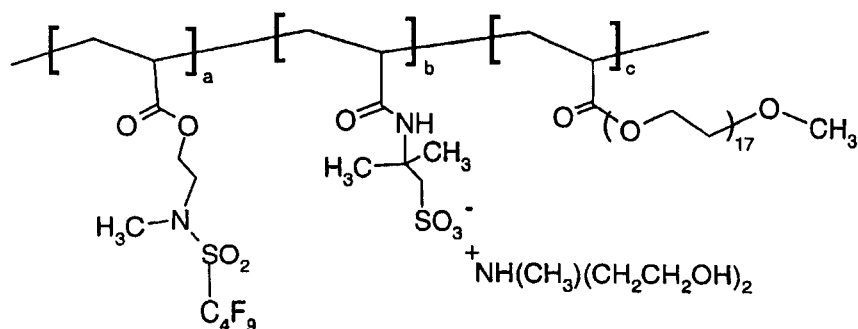
代表性的氟化表面活性剂包括但不限于下面的：



本发明的这些和其它的氟化表面活性剂例子例如公开在美国专利第 3,772,195(Francen)、4,090,967(Falk)、4,099,574(Cooper et al.)、4,242,516(Mueller)、4,359,096(Berger)、4,383,929(Bertocchio et al.)、4,472,286(Falk)、4,536,298(Kamei et al.)、4,795,764(Alm et al.)、4,983,769(Bertocchio et al.)及 5,085,786(Alm et al.)号中。这些氟化表面活性剂中的多种是可从 Minnesota Mining and Manufacturing Company (St. Paul, Minnesota)以商标 FLUORAD™ 购得, 或从 E.I. DuPont de Nemours and Co. (Wilmington, Delaware)以商标 ZONYL™ 购得。

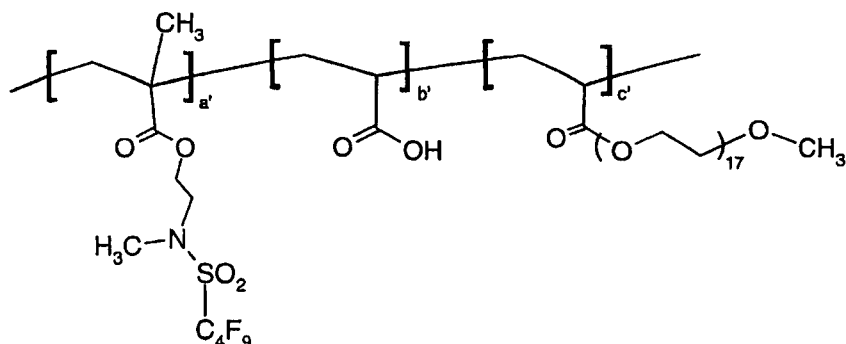
本发明中也可使用聚合的氟化表面活性剂。可用在本发明中的聚合的氟化表面活性剂的例子公开在美国专利第 3,787,351(Olson)号、美国专利第 4,668,406(Chang)号及 PCT 国际申请 WO 01/30873 中。

可以使用的聚合的氟化表面活性剂的例子包括无规共聚物氟化表面活性剂。无规共聚物氟化表面活性剂含有下面的结构:



其中 a: b: c 的摩尔比为约 30: 约 1: 约 32, 及其中表面活性剂

的分子量为约 1,000~4,000 克/摩尔；及



其中 a': b': c' 的摩尔比为约 3: 约 3: 约 1, 及其中表面活性剂的分子量为约 5,000~40,000 克/摩尔。

在可稀释的非水性浓缩物中通常所含的氟化表面活性剂的量达到可稀释的非水性浓缩物的约 50wt%, 优选达到约 30wt%, 最优选达到约 15wt%。

任选的添加剂

可稀释的非水性浓缩物也可以含有一种或多种任选的添加剂。

一些任选的添加剂是催化剂, 一旦可稀释的非水性浓缩物被稀释并涂覆在基底上, 那么添加剂有助于可稀释的非水性浓缩物的固化/或交联。当需要时可加入固化添加剂以促进固化。这种固化添加剂可利用酸前体的形式, 一旦受热、紫外光、可见光、电子束照射或微波照射其将产生酸。酸前体例如包括铈盐及碘鎓盐、及链烷磺酸或氟代链烷磺酸的烷基酯, 这些公开在美国专利第 6,204,350(Liu et al.)中。

某些添加剂可用作潜在的或受热活化的固化添加剂及用作表面活性剂, 如全氟羧酸、烷基磺酸、芳基磺酸、全氟芳基磺酸的铵盐及全氟烷基亚氨磺酰。因此, 可稀释的非水性浓缩物可以包括这些双功能表面活性剂中的一种, 而可以不需要单独的催化剂。

其它可能的任选添加剂包括但不限于烃类表面活性剂、硅酮表面

活性剂、抗菌剂、UV 吸收剂、烃类硅烷、及无机物质的微米或纳米颗粒，如二氧化硅或二氧化钛。

在可稀释的非水性浓缩物中任选的添加剂或多种添加剂的量按重量计达到可稀释的非水性浓缩物的约 50%，更优选按重量计达到约 5%。

可稀释的非水性浓缩物可通过以任何顺序并以本领域公知的方式混合这些成分而制得。

如果在混合这些成分后，可稀释的非水性浓缩物没有立即变成均匀的，那么随着时间的增长浓缩物将变成均匀的。然而，为加速均匀性，可以加热可稀释的非水性浓缩物。

为了容易制备等原因，在使用前通常用稀释介质稀释可稀释的非水性浓缩物(或者通常制得的水性稀释物组合物)。

如果某些化学功能物质如强酸(即磺酸、矿物酸、磷酸及全氟化的酸)及诸如氟化物离子的物质会导致相应的水性稀释物和/或可稀释的非水性浓缩物本身不稳定，优选在本发明的可稀释的非水性浓缩物中避免存在这些物质。

水性稀释物

本发明的另一个实施方案是一种水性稀释物，其含有：含有水或水性溶剂混合物的稀释介质，该水性溶剂混合物含有水和有机助溶剂(如上所述)；及可稀释的非水性浓缩物(如上所述)，条件是至少一种氟化烷氧基硅烷的 R_f^1 基团独立地包括单和/或双官能的全氟聚醚，该全氟聚醚含有选自如下的全氟化重复单元： $-(C_nF_{2n})-$ 、 $-(C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ 及其组合。在这些重复单元中，Z 是氟原子、全氟烷基、氧取代的全氟烷基、全

氟烷氧基或氧取代的全氟烷氧基，所有的都可以是直链、支链或环状，并优选含有约 1~9 个碳原子和约 0~4 个氧原子。含有由这些重复单元组成的聚合物部分的全氟聚醚的例子公开在美国专利第 6,277,485 号 (Invie et al.) 中。对于单官能的全氟聚醚而言，端基可以是 $(C_nF_{2n+1})-$ 、 $(C_nF_{2n+1}O)-$ 或 $(X'C_nF_{2n}O)-$ ，其中 X' 例如是 H、Cl 或 Br。优选地，这些端基是全氟化的。在这些重复单元或端基中， n 是 1~6，优选为 1~3。

水性稀释物任选地也可含有添加剂（如上所述）。一些示例性任选的添加剂例子如上所述。水性稀释物的任选添加剂可以是可稀释的非水性浓缩物的添加剂之外的。如上关于可稀释的非水性浓缩物所讨论的那样，优选避免使用对水性稀释物的稳定性有不利影响的添加剂。这些添加剂可能包括强酸性物质和氟化物离子。水性稀释物的 pH 为约 2~11，最优选为约 4~8。

水性稀释物可通过首先混合可稀释的非水性浓缩物的成分，然后将可稀释的非水性浓缩物加到稀释介质中而制得，稀释介质为水或水性溶剂的混合物。然而，优选通过将稀释介质加到可稀释的非水性浓缩物中而制得水性稀释物。

通常在水性稀释物中的可稀释的非水性浓缩物的量为水性稀释物的约 0.05wt%~10wt%，优选为约 0.1wt%~2wt%。

水性稀释物可以是透明的溶液及有点浑浊的溶液。

在可稀释的非水性浓缩物被稀释后，可以将任选的添加剂或多种添加剂加到水性稀释物中。一种优选的任选添加剂是如上所述的那些固化添加剂，其可加到水性稀释物中，其量达到水性稀释物的约 3wt%。

水性稀释物通常以足量涂敷到基底上，从而产生防水和油的涂

层。这种涂层可以是极薄的，例如约 1~2 纳米厚，尽管实际中涂层可以更厚，例如厚度达到约 50 纳米。

本发明的水性稀释物可充分地扩散到基底上，从而使经处理的基底全部表面具有一致的性质。此外，水性稀释物最小化或未使用挥发性有机化合物(VOCs)，从而减小了污染及减少暴露在有潜在危害的、可燃性的溶剂蒸汽中。

方法

本发明也提供处理基底的方法，包括如下步骤：将如上所述的本发明的水性稀释物涂敷到基底上，以形成处理过的基底。

可以用本发明的水性稀释物特别有效地处理的适合基底包括具有硬表面的基底，其优选带有能够与硅烷反应的官能团，如在硅质基底上的-OH。优选地，通过具有活性氢原子的官能团提供基底表面的这种反应性，如-OH。当不存在这种活性氢原子时，基底首先在含氧的等离子体或电晕气氛中处理，从而使其对氟化烷氧基硅烷具有反应活性。

基底的处理使得处理的表面对污物有较低的保持力，并且由于处理的表面的防油防水性质使其更容易清洁。由于处理的表面的较高程度的耐久性，因而不论长期曝光或使用及重复清洗，这些所需要的性质都可以保持。

优选地，在涂敷本发明的水性稀释物之前清洗基底，从而保持最佳的特性，特别是耐久性。即优选地欲涂敷的基底表面在涂覆之前基本上没有有机杂质。清洗技术取决于基底的类型，例如包括使用有机溶剂如丙酮或乙醇的洗涤步骤，或用反应性气相处理，如空气等离子体或 UV/臭氧。

适用的基底包括但不限于纺织品、衣物、皮革、纸、硬纸板、地毯、陶瓷、涂釉陶瓷、瓷器、平板玻璃、空心玻璃、金属(如铝、铁、不锈钢、铜等)、金属氧化物、天然或人造石头、热塑性材料(如聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、乙烯聚合物、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物,如苯乙烯/丙烯腈共聚物、及聚酯,如聚对苯二甲酸乙二醇酯)、油漆(如基于丙烯酸树脂类的那些)、粉末涂料(如聚氨酯、环氧或混合粉末涂料)及木材。

优选的基底包括金属和硅质基底,如陶瓷、涂釉陶瓷、玻璃、混凝土、灰泥、水泥浆及天然和人造石头。特别优选的基底包括涂釉陶瓷和玻璃。各种带有至少一种基底的制品能够有效地用本发明的水性稀释物处理,从而在其上提供防水和防油涂层。例子包括涂釉陶瓷瓷砖、涂釉搪瓷浴缸或马桶、玻璃淋浴板、建筑玻璃、车辆的各种零件(如镜子或挡风玻璃)、及涂釉陶瓷或搪瓷材料。

另一种特别优选的基底是其上带有抗反射(AR)膜的基底。抗反射(AR)膜可通过在由玻璃或塑料制成的基底上真空喷射金属氧化薄膜来制备,其特别适用于电子设备的显示装置中。这种金属氧化物膜是相对多孔的,并由相对粗糙外形的颗粒簇组成。AR膜有助于降低强烈闪光和反射。当AR膜是导电性的时,它们也有助于降低静电释放和电磁发射。由此AR膜的主要应用是提供相对增强和抗反射性质,从而提高诸如计算机显示器等显示装置的可读性。美国专利第5,851,674号中(Pellerite et al.)公开有AR膜。

喷射的金属氧化物抗反射膜通常是耐久和均匀的。此外,可以控制它们的光学性质,这使得它们成为非常希望的。它们也具有极高的表面能和折射率。然而,喷射的金属氧化物表面的较高表面能使其易受有机杂质的污染(如皮脂油)。表面污染物的存在使得金属氧化物涂层的抗反射性能降级。此外,由于表面污染物和较高的折射率,因此其受到终端用户的注意。本发明的方法使得在抗反射膜上的保护性涂

层相对耐久，比抗反射膜本身更耐污染和更易清洁。

优选地，在抗反射制品上的水性稀释物的干燥涂层的全部涂层厚度大于单层(其通常大于约 1.5 纳米(nm)厚)。即优选地，在带有 AR 膜的制品上从水性稀释物得到的涂层厚度至少约为 2.0nm 以实现抗污染的目的，更优选厚度至少约为 3.0nm。优选地，其厚度小于约 10.0nm，更优选其厚度小于约 5.0nm。从水性稀释物得到的涂层的量通常基本上没有改变抗反射膜的抗反射特性。

将水性稀释物涂敷到基底上的方法包括但不限于喷射涂覆法、旋转涂覆法、浸渍涂覆法、流动涂覆法和辊压涂覆法等。用于水性稀释物的优选涂覆方法包括喷射涂覆法。可以使水性稀释物通过适合的喷口、喷嘴或喷孔以流或雾状的形式喷射到基底表面。

欲涂覆的基底通常可与水性稀释物在室温下接触(通常约为 20°C~25°C)。任选地，水性稀释物可被涂敷到例如是在 60°C~150°C 的温度下经预热处理的基底上。这对于工业生产是特别有用的，例如在生产线末端的窑炉后立即处理瓷砖。涂覆后，处理的基底可在环境温度或较高的温度下在足以干燥或固化的时间内进行干燥和固化。

在基底上得到的涂层可被固化，通常在约 40~300°C 的较高温度下进行，尽管可能不需要较高的温度。用于固化的热量可通过最初预热具有足够热容的基底来提供，或者通过在涂覆后通过外部热源加热涂覆的基底来提供。

制品

本发明的另一个实施方案是一种制品，其包括：(a) 基底(如上所述的)；及(b) 通过将水性稀释物(如上所述的)涂敷到所述基底上并干燥所述的水性稀释物而得到的在所述基底上的涂层。

实施例

下面通过实施例进一步说明本发明，但在这些实施例中所述的特定材料及其用量、及条件和细节不应该不恰当地用于解释本发明。

表 1 材料表

材料	结构(和/或化学名称)	得自
乙酸	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
DOWANO L TM DM	二(乙二醇)甲基醚; $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich
乳化剂 218	聚合的氟化表面活性剂	按 WO 01/30873A1 中的实施例 16 制备(在此引入此专利作为 参考)
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Sigma-Aldrich
FOMBLIN ZDEAL TM	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 其中 n_{av} , $m_{\text{av}} \sim 10-12$	Ausimont, Thorofare, NJ
MPEG 350	CARBOWAX TM 甲氧基聚(乙二醇) 350	Union Carbide, Danbury, CT
PFPE 乙硅烷	$\text{XCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{CF}_2\text{X}$ 其中 $\text{X}=\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ m_{avg} , $n_{\text{avg}} \sim 10-12$	按美国专利 3,810,874 所述的 来制备(在此引入此专利作为参 考)
TEG	三(乙二醇)单甲醚; $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich
TRITON TM X-405	乙氧基化的辛基苯酚	Rohm & Haas, France
甲苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Sigma-Aldrich
HFPO(4.5)硅烷	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n -$ $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $n_{\text{avg}} \sim 4.5$	可使用美国专利第 3,646,085 号所述来制备(在此引入此专利 作为参考)
HFPO(9.0)硅烷	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n -$ $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $n_{\text{avg}} \sim 9.0$	可使用美国专利第 3,646,085 号所述来制备(在此引入此专利 作为参考)
HFPO(4.5)甲基酯	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n -$ $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, $n_{\text{avg}} \sim 4.5$	可使用美国专利 3,646,085 所 述来制备(在此引入此专利作为 参考)

测试方法

磨损/刮擦试验

使用 Erichsen 清洗机(可从 DCI, Belgium 得到), 3M™ HIGH PERFORMANCE™ 布(其可从 Minnesota Mining and Manufacturing, Co., (3M), St. Paul, Minnesota 购得)和 CIF™ 奶酪清洗机(可从 Lever Faberge, France 得到)通过 40 次循环完成磨损测试。

接触角的测量

使用 Olympus TGHM 量角计(Olympus Corp, Pompano Beach FL)测量处理的基底对水(W)和十六烷(O)的接触角。除非另有所指, 在磨损之前(初始)和之后测量接触角。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。

喷射涂覆法

首先, 用丙酮清洗基底并去掉油污。清洗后, 将在每个实施例中得到的溶剂混合物中的氟化聚醚以约 20 毫升/分钟(ml/minute)的速率通过喷射涂覆法涂敷到基底上。基底在涂覆前预热至 150°C。涂覆的样品在室温干燥, 或在 120°C 的强制空气炉中干燥 30 分钟。随后, 用干燥的纸布擦掉多余的产品。

制剂 1

合成

$(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{NHC(O)-CF}_2\text{O(CF}_2\text{O)}_n\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_m\text{CF}_2\text{C(O)NH(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ (PFPE TEG); 其中 $n, m = \sim 10-12$

在安装有冷却器、搅拌器和温度计的 500 毫升(ml)三颈烧瓶中, 放入 PFPE 乙硅烷(24.0 克(g); 0.01 摩尔), TEG (10.4 g; 0.06 摩尔)和 20 ml 甲苯, 氮气保护, 反应混合物加热至 120°C, 从反应混合物中蒸馏掉挥发性产物。在氮气中, 烧瓶在 140°C 下再加热 2 小时, 然后在 160°C 下加热 1 小时。得到透明棕黄色的粘稠液体, PFPE TEG。

制剂 2-5

除了所示的变化外，使用制剂 1 所示的合成过程，制备下面的实施例：

在制剂 2 中，使用 MPEG 350 代替 TEG。

在制剂 3 中，使用 HFPO (4.5)硅烷代替 PFPE 乙硅烷。

在制剂 4 中，使用 HFPO (9.0)代替 PFPE 乙硅烷，使用二(乙二醇)单甲醚代替 TEG。

在制剂 5 中，使用 HFPO (9.0)硅烷代替 PFPE 乙硅烷。

制剂 6

在安装有搅拌器、冷凝管和温度计的 500ml 三颈烧瓶中，放入氨基丙基三甲氧基硅烷(19.7 g; 0.1 摩尔，从 Sigma Aldrich 得到)，TEG (52.2 g; 0.3 摩尔)和 20 g 甲苯。在氮气中，将反应混合物加热至 120°C 达 2 小时，蒸馏掉甲苯，然后在 140°C 下加热 2 小时，在 160°C 下加热 1 小时。得到棕黄色产物， $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 。在氮气中，向混合物中加入 98.8 g (约 0.05 摩尔) FOMBLIN Z-DEAL™，反应在 60°C 下持续 4 小时；得到棕黄色的粘稠反应产物： $\text{XC}(\text{O})\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{X}$ ；其中 $\text{X}=\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ ， $n,m=\sim 10-12$ 。

制剂 7

使用制剂 6 的相同合成过程，但用 HFPO (4.5)甲基酯代替 FOMBLIN Z-DEAL™。

制剂 8

根据美国专利 5,550,184 (Halling et al.)的实施例 1 (在此引入作为参考), 使全氟辛基乙基三氯硅烷(从 ABCR, Germany 得到作为)全氟烷基乙基三氯硅烷, 来制备全氟辛基乙基三[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]硅烷。

实施例 1-8

在实施例 1-7 中, 通过将 3 g 制剂加到 7 g 无水乙醇中, 将制剂 1-7 溶解在无水乙醇中。得到透明浓缩物, 至少稳定 1 个月。在实施例 8 中, 3 g 制剂 1 溶解在 7 g TEG 中; 再次得到透明稳定的浓缩物, 可以保持透明达 1 个月。

比较例 C1

通过在室温下混合, 得到 0.1 g PFPE 乙硅烷、1.5 g 乙酸、3 g DI 水和 95.4 g 乙醇的混合物。

实施例 9-15

用 99.67 g 由 5 重量份 TEG、1 份乙酸和 94 份去离子水组成的混合物, 来稀释实施例 1-7 (0.33 g)的浓缩物。将这些制剂喷射涂覆在 150°C 的热的白涂釉瓷砖上(从 Villeroy & Boch 得到(Mattlach, Germany)), 并在使用纸擦试后抛光 1 分钟。使用 TGHM-量角计测量对水和十六烷的接触角。使用 Erichsen 清洗机和 CIF™ 奶酪清洗机通过 40 次循环测量防磨损性。结果列于表 2 中。

实施例 16

按实施例 9-15 所述的制备实施例 16 的材料, 除了用含有乙酸(1.5 g)和 DI 水(98.2 g)的溶液稀释 0.26 g 含有 PFPE-TEG (制剂 1; 37.5%), 乳化剂 218 (12.5%)和乙醇的(50%)透明浓缩物。水性稀释物稳定 48 小时。随后将透明溶液喷射涂覆在清洁的陶瓷瓷砖上(SPHINX™; 从 Trega International, Maastricht, Netherlands 得到)。接触角结果列于表 2 中。

实施例 17

将实施例 8 的浓缩物(0.33 g)加到 DI 水(93.4 g)和乙酸(1.5 g)的混合物中,并在室温下混合。随后稳定透明溶液 1~2 小时,再喷射涂覆到陶瓷瓷砖上(SPHINX™;从 Trega International, Maastricht, Netherlands 得到)。接触角结果列于表 2 中。

比较例 C2

根据美国专利 5,550,184 (Halling et al.)(在此引入作为参考),使用制剂 8 作为硅烷源和使用 TRITON™ X-405 代替壬基苯酚-50 EO,来制备比较例 C2。将这种制剂喷射涂覆在 150°C 的热白涂釉瓷砖上(从 Villeroy & Boch 得到),并在使用纸擦试后抛光 1 分钟。使用 TGHM-量角计测量对水和十六烷的接触角。使用 Erichsen 清洗机和 CIF™ 奶酪清洗机通过 40 次循环测量防磨损性。结果列于表 2 中。

表 2

实施例	制剂	对水和十六烷接触角(°)	
		初始	刮擦后
9	1	107-67	75-45
10	2	103-63	64-39
11	3	106-64	70-45
12	4	99-62	72-40
13	5	104-63	75-42
14	6	112-69	80-50
15	7	106-64	72-43
16	1	108-64	69-40
17	1	106-63	75-43
C1	PFPE 乙硅烷	108-65	85-53
C2	8	94-58	45-30