

[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 200880019509.3

[51] Int. Cl.

C09D 175/04 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

[43] 公开日 2010年3月24日

[11] 公开号 CN 101679804A

[22] 申请日 2008.4.25

[21] 申请号 200880019509.3

[30] 优先权

[32] 2007.6.20 [33] US [31] 11/765,938

[86] 国际申请 PCT/US2008/061621 2008.4.25

[87] 国际公布 WO2008/156917 英 2008.12.24

[85] 进入国家阶段日期 2009.12.10

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 格利高里·D·克拉克

帕特里克·J·黑格

杰伊·S·施勒希特

约翰·C·克拉克

[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 樊卫民

权利要求书 5 页 说明书 34 页

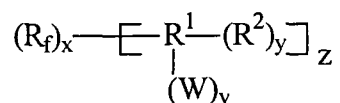
[54] 发明名称

含氟氨基甲酸酯化合物及其水性组合物

[57] 摘要

本发明描述了含氟氨基甲酸酯化合物和由其衍生的涂料组合物。所述化合物和组合物可用于处理基底，特别是处理具有硬质表面的基底，例如陶瓷或玻璃，从而使它们具备亲水性、疏油性并易于清洁。

1. 一种由下式表示的化合物：

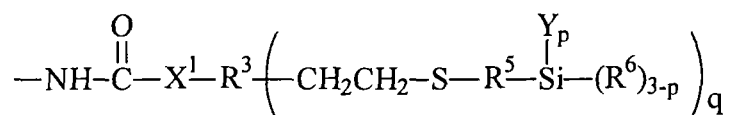


其中 R_f 是含氟基团，

R^1 是多异氰酸酯的残基，

W 是含有水增溶性基团的部分，且 v 是 1 或 2；

R^2 由下式表示：



其中

X^1 是 $-O-$ 或 $-NR^4-$ ，其中 R^4 是 H 或 C_1-C_4 烷基，

R^3 是多价亚烷基或亚芳基或它们的组合，所述亚烷基任选含有一个或多个链中氧原子；

R^5 是二价亚烷基，所述亚烷基任选含有一个或多个链中氧原子；

Y 是可水解基团，

R^6 是单价烷基或芳基，

p 是 1、2 或 3，且

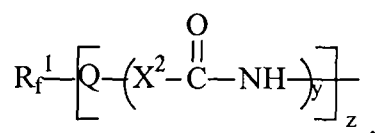
q 是 1 至 5，

x 和 y 各自独立地为至少 1， z 是 1 或 2。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中 W 由式 $W^1-R^7-X^2-C(O)-NH-$ 表示，其中 W^1 是水增溶性基团， $-X^2$ 是 $-S-$ 、 $-O-$ 或 $-NR^4-$ ，其中 R^4 是 H 或 C_1-C_4 烷基；且 R^7 是二价亚烷基或亚芳基或它们的组合，所述亚烷基任选含有一个或多个链中氧原子。

3. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中 R_f 包含选自单价全氟烷基和全氟氧烷基以及二价全氟亚烷基和全氟氧亚烷基的含氟基团。

4. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中 R_f 是



其中

R_f^1 是单价全氟烷基或全氟氧烷基, 或者是二价全氟亚烷基或全氟氧亚烷基,

Q 是共价键或 z 价的多价亚烷基,

X^2 是 -O-、-NR⁴- 或 -S-, 其中 R⁴ 是 H 或 C₁-C₄ 烷基,

y 是 1 或 2, 且

z 是 1 或 2。

5. 根据权利要求 4 所述的化合物, 其中 R_f^1 包含全氟氧亚烷基, 所述全氟氧亚烷基包含选自以下单元的全氟化重复单元:

-(C_nF_{2n})-、-(C_nF_{2n}O)-、-(CF(Z)O)-、-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-、-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-、-(CF₂CF(Z)O)-、以及它们的组合, 其中 n 是 1 至 4, 且 Z 是全氟烷基、全氟烷氧基或全氟醚基。

6. 根据权利要求 4 所述的化合物, 其中 R_f^1 包括由下式表示的基团:

$R_f^6 - R_f^3 - O - R_f^4 - (R_f^5)_q -$, 其中

R_f^6 对于单价全氟氧烷基是 F, 对于二价全氟氧亚烷基是开放价键 (“-”);

R_f^3 表示全氟亚烷基,

R_f^4 表示由具有 1、2、3 或 4 个碳原子的全氟亚烷基氧基团或这类

全氟亚烷基氧基团的混合物构成的全氟亚烷基氧基团，

R_f^5 表示全氟亚烷基，且

q 是 0 或 1。

7. 根据权利要求 3 所述的化合物，其中所述全氟氧亚烷基选自 $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{-O]}_r-$ ； $-\text{[CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O]}_s-$ ； $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{-O]}_r\text{-[CF}_2\text{O]}_t-$ 、

$-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O]}_u$ 和 $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{-O]}_r\text{-[CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O]}_s-$ 中的一种或多种；其中每个 r 、 s 、 t 和 u 各自为 1 至 50 的整数。

8. 根据权利要求 1 所述的全氟聚醚硅烷，其中 R_f 是单价全氟氧亚烷基，且 z 是 1。

9. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中硅烷基团与 $-\text{NH-C(O)-X}^1-$ 基团的摩尔比大于 1:1。

10. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中 R_f 衍生自氟化多元醇。

11. 根据权利要求 1 所述的化合物，衍生自硫代硅烷对烯键式不饱和基团的自由基加成。

12. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中 Y 是卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 酰氧基。

13. 根据权利要求 2 所述的组合物，其中 W^1 选自羧酸根、硫酸根、磺酸根、磷酸根、膦酸根、铵、季铵以及它们的混合物。

14. 根据权利要求 2 所述的组合物，其中 W^1 是 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO(OM)}_2$ 、 $-\text{P(OM)}_3$ 和 $-\text{N(R}^8\text{)}_3\text{X}$ ，其中

每个 R^8 选自如下基团：苯基、具有约 1 至 12 个碳原子的环脂族基团或脂族基团， M 是 H 或一当量选自钠、钾、钙和 $\text{N(R}^4\text{)}_3\text{H}^+$ 的单价

或二价可溶性阳离子， R^4 是 H 或 C_1-C_4 烷基，且 X 是可溶性阴离子。

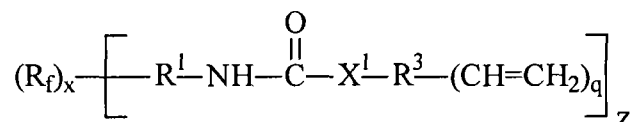
15. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中 W 选自聚(氧化烯)基团。

16. 一种涂料组合物，包含根据权利要求 1 所述的化合物的水性分散体、乳状液或悬浮液。

17. 根据权利要求 16 所述的组合物，还包含氨基硅烷。

18. 一种化合物，包含硫代硅烷与具有烯键式不饱和侧基的含氟氨基甲酸酯化合物的自由基反应产物，所述含氟氨基甲酸酯化合物包含多异氰酸酯、亲核氟化化合物、亲核水增溶性化合物和亲核烯键式不饱和化合物的反应产物。

19. 一种制备根据权利要求 1 所述的化合物的方法，包括硫代硅烷对由下式表示的氨基甲酸酯化合物的自由基加成步骤：



其中

R_f 是全氟化基团，

R^1 是多异氰酸酯的残基，

X^1 是 -O- 或 -NR⁴-，其中 R^4 是 H 或 C_1-C_4 烷基，

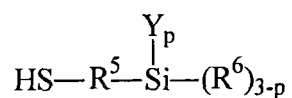
R^3 是二价亚烷基或亚芳基或它们的组合，所述亚烷基任选含有一个或多个链中氧原子；

z 是 1 或 2，

x 是 1 或 2；且

q 是 1 至 5。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述硫代硅烷由下式表示:



其中

R^5 是二价亚烷基,所述亚烷基任选含有一个或多个链中氧原子;

Y 是可水解基团,

R^6 是单价烷基或芳基,且

p 是 1、2 或 3。

21. 根据权利要求 19 所述的方法,其中 $-\text{R}^3-(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 部分包含乙烯基、烯丙基或烯丙氧基。

含氟氨基甲酸酯化合物及其水性组合物

技术领域

本发明涉及含氟氨基甲酸酯化合物以及由其衍生的涂料组合物，其可用于处理基底，特别是处理诸如陶瓷或玻璃之类的具有硬质表面的基底，从而使它们具备亲水性、斥油、斥污和斥垢性。

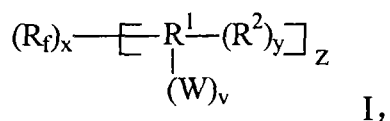
背景技术

尽管在本领域中已知有许多氟化组合物可用于处理基底以使它们具备斥油和斥水性，但仍然期望提供进一步改进的组合物用于处理基底，特别是处理诸如陶瓷、玻璃和石材之类的具有硬质表面的基底，从而使它们具备斥水性（疏水）、斥油性（疏油）并易于清洁。为了赋予亲水性、疏油性并易于清洁，也需要进行处理。

有利的是，由这种组合物以及使用它们的方法能够产生具有改进特性的涂层。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、水或体力劳动的同时提高这种基底的易清洁性不仅是最终消费者的愿望，而且还对环境具有积极的影响。组合物的涂敷可以按容易和安全的方式进行，并且与现有的制备方法相容。优选的是，该组合物很容易适应实施生产待处理基底的生产过程。

发明内容

本发明提供由如下化学式表示的含氟氨基甲酸酯化合物：



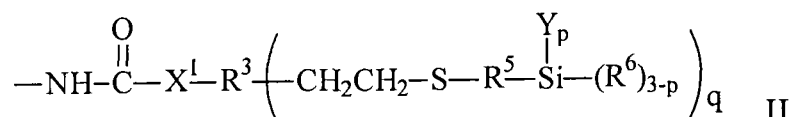
其中

R_f 是含氟基团，

R^1 是多异氰酸酯的残基，

W 是水增溶性基团，v 是 1 或 2；

R^2 由如下化学式表示：



其中

X^1 是 -O- 或 -NR⁴-, 其中 R⁴ 是 H 或 C₁-C₄ 烷基，

R^3 是多价亚烷基或亚芳基或它们的组合，所述亚烷基任选含有有一个或多个链中氧原子；

R^5 是二价亚烷基，所述亚烷基任选含有有一个或多个链中氧原子；

Y 是可水解基团，

R^6 是单价烷基或芳基，

p 是 1、2 或 3，且

q 是 1 至 5，

x 和 y 各自独立地为至少 1，z 是 1 或 2。

这些化合物或低聚物可包含硫代硅烷与具有烯键式不饱和基团侧基的含氟氨基甲酸酯化合物的自由基型加成反应产物，所述聚氨酯化合物包含多异氰酸酯、具有一个或两个亲核的异氰酸酯反应性官能团的亲核氟化化合物和至少一种亲核烯键式不饱和化合物以及至少一种具有亲核的异氰酸酯反应性官能团的水增溶性化合物的反应产物。在另一个实施例中，该化合物可包含硫代硅烷与亲核烯键式不饱和化合物的加成反应产物和与多异氰酸酯和含氟化合物及水增溶性化合物的后续反应产物。

除非另有说明，否则说明书和权利要求书中使用的以下术语具有

如下含义：

“烷基”意指具有一至约十二个碳原子的直链或支链、环状或无环的饱和单价烃基，如甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、戊基等。

“亚烷基”是指具有一至约十二个碳原子的直链饱和二价烃基或具有三至约十二个碳原子的支链饱和二价烃基，如亚甲基、亚乙基、亚丙基、2-甲基亚丙基、亚戊基、亚己基等。

“烷氧基”意指具有端氧原子的烷基， $\text{CH}_3\text{-O-}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-}$ 等。

“亚芳烷基”意指连接有芳族基团的上述定义的亚烷基，如苄基、吡啶基甲基、1-萘乙基等。“固化的化学组合物”意指化学组合物被干燥，或者在环境温度或更高温度下蒸发化学组合物中的溶剂多达大约24小时直至干燥。由于聚氨酯化合物之间形成硅氧烷键，组合物可以进一步被交联。

“氟碳亲核化合物”意指具有一个或两个诸如羟基或胺基之类的亲核异氰酸酯反应性官能团和全氟烷基、全氟亚烷基、全氟氧烷基或全氟氧亚烷基的化合物，如 $\text{CF}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_3\text{CF}_2\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{c-C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等。

“氟化聚氨酯化合物”指式 I 化合物，并且包括具有聚氨酯键本身或者具有脲键和/或硫脲键的那些。

“硬质基底”意指可保持其形状的任何刚性材料，如玻璃、陶瓷、混凝土、天然石材、木材、金属、塑料等。

“氧烷氧基”基本上具有上面给出的烷氧基的含义，不同的是该烷基链上可以存在一个或多个氧原子，并且所存在的碳原子总数可多

达 50 个，如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 等。

“氧烷基”基本上具有上面给出的烷基的含义，但该烷基链上可以存在一个或多个氧杂原子，这些杂原子彼此由至少一个碳隔开，如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 等。

“氧亚烷基”基本上具有上面给出的亚烷基的含义，但在亚烷基链上可以存在一个或多个氧杂原子，这些杂原子彼此由至少一个碳隔开，如 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等。

“卤代”意指氟代、氯代、溴代或碘代，优选为氟代和氯代。

“全氟烷基”基本上具有上面给出的“烷基”的含义，不同的是该烷基所有的或基本上所有的氢原子均被氟原子取代，并且碳原子的数目为 1 至约 12 个，如全氟丙基、全氟丁基、全氟辛基等。

“全氟亚烷基”基本上具有上面给出的“亚烷基”的含义，不同的是该亚烷基所有的或基本上所有的氢原子均被氟原子取代，如全氟亚丙基、全氟亚丁基、全氟亚辛基等。

“全氟氧烷基”基本上具有上面给出的“氧烷基”的含义，不同的是该氧烷基所有的或基本上所有的氢原子均被氟原子取代，并且碳原子的数目为 3 至约 100 个，如 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_s\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ ，其中 s 为（例如）约 1 至约 50，等等。

“全氟氧亚烷基”基本上具有上面给出的“氧亚烷基”的含义，不同的是该氧亚烷基所有的或基本上所有的氢原子均被氟原子取代，

并且碳原子的数目为 3 至约 100，如 $-\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 或 $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{-O]}_r\text{-[CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O]}_s-$ ；其中 r 和 s 为（例如）1 至 50 的整数。

“全氟化基团”意指其中所有的或基本上所有的碳键合的氢原子均被氟原子取代的有机基团，如全氟烷基、全氟氧烷基等。

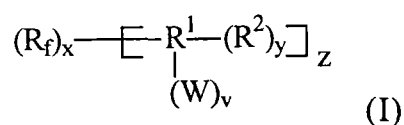
“多官能异氰酸酯化合物”或“多异氰酸酯”意指含有平均多于一个、优选为两个或更多个与多价有机基团连接的异氰酸酯基团-NCO 的化合物，如六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲和异氰脲酸酯等。

“亲核烯键式不饱和化合物”意指每分子带有至少一个异氰酸酯反应性基团并且具有至少一个包括乙烯基、烯丙基和烯丙氧基的烯键式不饱和基团的有机化合物。

“亲核性水增溶化合物”意指每分子带有至少一个异氰酸酯反应性亲核基团并且具有至少一个水增溶性基团的有机化合物。

具体实施方式

本发明提供由如下化学式表示的新型含氟氨基甲酸酯化合物：



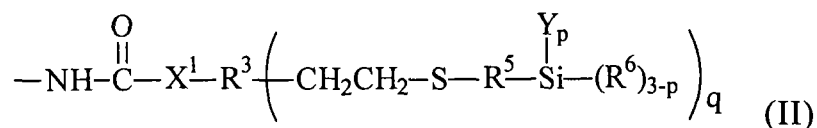
其中

R_f 是含氟基团，包含单价全氟烷基或全氟氧烷基，或者二价全氟亚烷基或全氟氧亚烷基，

R^1 是多异氰酸酯的残基，

W 是含有水增溶性基团的部分，v 是 1 或 2；

R^2 由下式表示：



其中

X^1 是 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}^4-$ ，其中 R^4 是 H 或 C_1-C_4 烷基，

R^3 是多价亚烷基或亚芳基或他们的组合，所述亚烷基任选含有有一个或多个链中氧原子；

R^5 是二价亚烷基，所述亚烷基任选含有有一个或多个链中氧原子；

Y 是可水解基团，

R^6 是单价烷基或芳基，

p 是 1、2 或 3，优选为 3，且

q 是 1 至 5，优选为 2 至 5，

x 和 y 各自独立地为至少 1， z 是 1 或 2。

更具体地讲，由化学式 I 表示的 W 是式 $W^1-\text{R}^7-\text{X}^2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ ，其中 W^1 是水增溶性基团， $-\text{X}^2$ 是 $-\text{S}-$ ； $-\text{O}-$ ；或 $-\text{NR}^4-$ ，其中 R^4 是 H 或 C_1-C_4 烷基； R^7 是二价亚烷基或亚芳基或它们的组合，所述亚烷基任选含有有一个或多个链中氧原子。

虽然本发明人不希望受理论的约束，但据信由上面化学式 I 表示的化合物经历与基底表面的缩合反应，通过化学式 II 表示的可水解的“Y”基团的水解或取代形成硅氧烷层。在本文中，“硅氧烷”指连接式 I 化合物的 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 键。在存在水的情况下，“Y”经历“ $\text{Si}-\text{OH}$ ”基团的水解，并进一步缩合成硅氧烷。

由包含式 I 化合物的涂料组合物制备的涂料包含全氟硅烷本身以及由与预先选择的基底的表面键合所得的硅氧烷衍生物。涂料还可以包含未反应或未缩合的“ $\text{Si}-\text{Y}$ ”基团和未反应或水解的异氰酸酯基团。组合物还可以含有额外的物质，例如低聚全氟聚醚单氢化物、起始材

料和全氟聚醚醇及酯以及倍半硅氧烷。同样，涂布的含氟氨基甲酸酯可包含由化学式 I 表示的硅烷本身以及与基底表面反应所得的硅氧烷衍生物。

在一个实施例中，本发明提供包含式 I 化合物的水溶液、分散体、乳液或悬浮液的涂料组合物。作为另外的选择，本发明提供包含式 I 化合物的有机溶剂溶液的涂料组合物。此外，本发明提供一种涂布方法，包括使基底与包含式 I 化合物和溶剂或水的涂料组合物接触的步骤。涂料组合物还可包含酸。在一个实施例中，该方法包括使基底与包含式 I 硅烷的涂料组合物接触，随后使基底与水性酸接触。

可用于制备式 I 含氟化合物的多异氰酸酯化合物包含与多价有机基团连接的异氰酸酯基团，所述多价有机基团可包含多价脂族、脂环族或芳族部分(R^1)；或与缩二脲、异氰脲酸酯或脲二酮或它们的混合物连接的多价脂族、脂环族或芳族部分。优选的多官能异氰酸酯化合物含有至少两个异氰酸酯(-NCO)基。含有至少两个-NCO 基的化合物优选由连接有-NCO 基的二或三价脂族、脂环族芳烷基或芳族基团构成。脂族二价或三价基团是优选的。

合适的多异氰酸酯化合物的代表性例子包括本文所限定的多异氰酸酯化合物的异氰酸酯官能化衍生物。衍生物的例子包括（但不限于）选自如下物质的那些：脲、缩二脲、脲基甲酸酯、异氰酸酯化合物的二聚物和三聚物（如脲二酮和异氰脲酸酯）以及它们的混合物。任何合适的有机多异氰酸酯，例如脂族、脂环族、芳烷基或芳族多异氰酸酯可以单独使用或者以两种或两种的混合物使用。

脂族多异氰酸酯化合物通常提供比芳族化合物更好的光稳定性。另一方面，与脂族多异氰酸酯化合物相比，芳族多异氰酸酯化合物通常更经济，并且与亲核试剂的反应性更高。合适的芳族多异氰酸酯化合物包括（但不限于）选自以下物质的那些：2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、

2,6- 甲苯二异氰酸酯、TDI 与三羟甲基丙烷的加合物（可以 Desmodur™.CB 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, Pa.)）、TDI 的异氰脲酸酯三聚物（可以 Desmodur™ IL 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, Pa.)）、二苯甲烷 4,4'-二异氰酸酯(MDI)、二苯甲烷 2,4'-二异氰酸酯、1,5-二异氰酸根合萘、1,4-亚苯基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1-甲氧基-2,4-亚苯基二异氰酸酯、1-氯苯基-2,4-二异氰酸酯以及它们的混合物。

可用的脂环族多异氰酸酯化合物的例子包括（但不限于）选自以下物质的那些：二环己基甲烷二异氰酸酯（H₁₂ MDI，商购自 Bayer Corporation (Pittsburgh, Pa.)的 Desmodur™）、4,4'-异丙基-双(环己基异氰酸酯)、异佛乐酮二异氰酸酯(IPDI)、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷 1,3-二异氰酸酯、环己烷 1,4-二异氰酸酯(CHDI)、1,4-环己烷双(亚甲基异氰酸酯)(BDI)、二聚酸二异氰酸酯（得自 Bayer 公司）、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷(H₆ XDI)、3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯，以及它们的混合物。

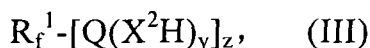
可用的脂族多异氰酸酯化合物的例子包括（但不限于）选自以下物质的那些：四亚甲基 1,4-二异氰酸酯、六亚甲基 1,4-二异氰酸酯、六亚甲基 1,6-二异氰酸酯(HDI)、八亚甲基 1,8-二异氰酸酯、1,12-二异氰酸根合十二烷、2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、2-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯、二聚二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的脲、六亚甲基 1,6-二异氰酸酯(HDI)的缩二脲（Bayer Corporation (Pittsburgh, Pa.)提供的 Desmodur™ N-100 和 N-3200）、HDI 的异氰脲酸酯（Bayer Corporation (Pittsburgh,Pa.)提供的 Desmodur™ N-3300 和 Desmodur™ N-3600）、HDI 的异氰脲酸酯与 HDI 的脲二酮的共混物（Bayer Corporation (Pittsburgh,Pa.)提供的 Desmodure™ N-3400），以及它们的混合物。

可用的芳烷基多异氰酸酯的例子包括（但不限于）选自以下物质

的那些：间四甲基苯二甲基二异氰酸酯(m-TMXDI)、对四甲基苯二甲基二异氰酸酯(p-TMXDI)、1,4-苯二甲基二异氰酸酯(XDI)、1,3-苯二甲基二异氰酸酯、对(1-异氰酸根合乙基)苯基异氰酸酯、间(3-异氰酸根合丁基)苯基异氰酸酯、4-(2-异氰酸根合环己基-甲基)苯基异氰酸酯，以及它们的混合物。

一般而言，优选的多异氰酸酯包括选自以下物质的那些：四亚甲基 1,4-二异氰酸酯、六亚甲基 1,4-二异氰酸酯、六亚甲基 1,6-二异氰酸酯(HDI)、八亚甲基 1,8-二异氰酸酯、1,12-二异氰酸根合十二烷、它们的混合物以及缩二脲、异氰脲酸酯或脲二酮衍生物。

含氟氨基甲酸酯部分地包含具有单官能或双官能全氟化基团和至少一个亲核异氰酸酯反应性官能团的氟化化合物（本文称为“亲核氟化化合物”）的反应产物。这种化合物包括由如下化学式表示的那些：



其中

R_f^1 是单价全氟烷基或全氟氧烷基，或者是二价全氟亚烷基或全氟氧亚烷基，

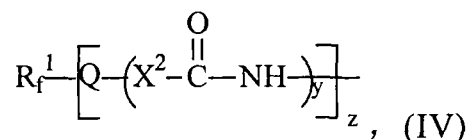
Q 是共价键或 z 价的多价亚烷基，所述亚烷基任选含有一个或多个链（处于链中的）氮或氧原子，并且任选含有一个或多个磺酰胺、羧酰胺基或羧基官能团，

X^2 是 -O-、-NR⁴- 或 -S-，其中 R⁴ 是 H 或 C₁-C₄ 烷基，

y 是 1 或 2，且

z 是 1 或 2。

关于式 I 和式 III，亲核氟化化合物(III)与多异氰酸酯的异氰酸酯基团之间的反应产生由如下化学表示的基团：

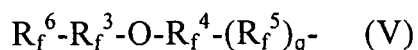


其中 R_f^1 、 Q 、 X^2 和 z 是如此前对式 III 所限定的。

式 III 和式 IV 的 R_f^1 基团可以含直链、支链或环状的氟化基团或者是任意它们的组合，并且可以是单价或二价的。 R_f^1 基团任选在碳-碳链上含一个或多个链中氧原子，从而形成碳-氧-碳链（即，氧亚烷基）。完全氟化的基团通常是优选的，但氢或氯原子也可以作为取代基存在，前提条件是对每两个碳原子存在不超过一个上述原子。

另外优选的是，任何 R_f^1 基团含至少约 40 重量%、更优选至少约 50 重量%的氟。单价 R_f^1 基团的端基部分通常是完全氟化的，优选含至少三个氟原子，如 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2N-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 SF_5CF_2- 。在某些实施例中，单价全氟烷基（即，由式 $C_nF_{2n+1}-$ 表示的那些）或二价全氟亚烷基（即，由式 $-C_nF_{2n}-$ 表示的那些）在 n 是 2 至 12（包括端值）时是优选的 R_f^1 基团，在 $n=3$ 至 5 是更优选的， $n=4$ 是最优选的。

可用的全氟氧烷基和全氟氧亚烷基对应于如下化学式：



其中

R_f^6 对单价全氟氧烷基来说是 F（氟），对二价全氟氧亚烷基来说是开放价键（“-”）；

R_f^3 表示全氟亚烷基， R_f^4 表示由具有 1、2、3 或 4 个碳原子的全氟亚烷基氧基团或这类全氟亚烷基氧基团的混合物构成的全氟亚烷基氧基团， R_f^5 表示全氟亚烷基，且 q 是 0 或 1。式(IV)中的全氟亚烷基 R_f^3 和 R_f^5 可以是直链或支链的，并且可以包含 1 至 10 个碳原子，优

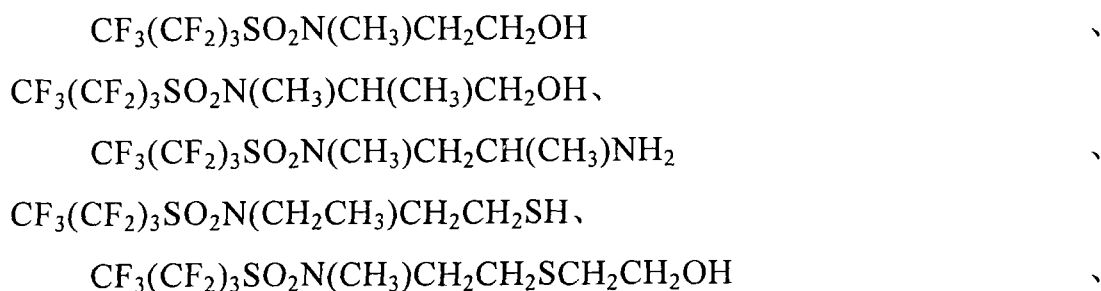
选为 1 至 6 个碳原子。典型的单价全氟烷基是 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ，典型的二价全氟亚烷基是 $\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ 、 $\text{-CF}_2\text{-}$ 或 $\text{-CF(CF}_3\text{)-}$ 。全氟亚烷基氧基团 R_f^4 的例子包括： $\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-}$ 、 $\text{-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O-}$ 、 $\text{-CF}_2\text{-CF(CF}_3\text{)-O-}$ 、 $\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-}$ 、 $\text{-CF}_2\text{-O-}$ 、 $\text{-CF(CF}_3\text{)-O-}$ 和 $\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O}$ ，其可以重复例如 3 至 30 次。

全氟亚烷基氧基团 R_f^4 可以由相同的全氟氧亚烷基单元或不同全氟氧亚烷基单元的混合物构成。当全氟氧亚烷基由不同的全氟亚烷基氧单元构成时，它们可以无规构型、交替构型的形式存在，或者它们可作为嵌段物的形式存在。全氟化聚(氧化烯)基团的典型例子包括：

$\text{-[CF}_2\text{-CF}_2\text{-O]}_r\text{-}$ ； $\text{-[CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O]}_s\text{-}$ ； $\text{-[CF}_2\text{CF}_2\text{-O]}_r\text{-[CF}_2\text{O]}_t\text{-}$ 、 $\text{-[CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O]}_u$ 和 $\text{-[CF}_2\text{-CF}_2\text{-O]}_r\text{-[CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O]}_s\text{-}$ ；其中每个 r 、 s 、 t 和 u 各自为 1 至 50、优选为 2 至 25 的整数。对应于式(V)的优选全氟氧烷基是 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-[CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{O]}_s\text{-CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{-}$ ，其中 s 是 1 至 50 的整数。

全氟氧亚烷基和全氟氧烷基化合物可通过导致端碳酰氟基团的六氟环氧丙烷的低聚化而获得。该碳酰氟可以通过本领域技术人员熟知的反应被转化成酸、酯或醇。然后可以根据已知的程序使碳酰氟或其衍生的酸、酯或醇进一步反应，从而引入所需的异氰酸酯反应性基团。

对于式 I 至式 III（其中 x 或 z 是 1）来说，亲核含氟单官能化合物是可考虑的，例如单醇和单胺。可用的含氟单官能化合物的代表性例子包括如下：



$C_6F_{13}SO_2N(CH_3)(CH_2)_4OH$ 、
 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(H)(CH_2)_3OH$ 、 $C_3F_7SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$ 、
 $CF_3(CF_2)_4SO_2N(CH_3)(CH_2)_4NH_2$ 、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_{11}OH$ 、
 $CF_3(CF_2)_5SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2OH$ 、
 $CF_3(CF_2)_5SO_2N(C_2H_5)(CH_2)_6OH$ 、
 $CF_3(CF_2)_2SO_2N(C_2H_5)(CH_2)_4OH$ 、
 $CF_3(CF_2)_3SO_2N(C_3H_7)CH_2OCH_2CH_2CH_2OH$ 、
 $CF_3(CF_2)_4SO_2N(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_2OH$ 、
 $CF_3(CF_2)_4SO_2N(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_2NHCH_3$ 、
 $CF_3(CF_2)_3SO_2N(C_4H_9)CH_2CH_2NH_2$ 、
 $CF_3(CF_2)_3SO_2N(C_4H_9)(CH_2)_4SH$ 、
 $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9OC_2F_4OCF_2CH_2OCH_2CH_2OH$ ；
 $n-C_6F_{13}CF(CF_3)CON(H)CH_2CH_2OH$ ；
 $C_6F_{13}CF(CF_3)CO_2C_2H_4CH(CH_3)OH$ ；
 $C_3F_7CON(H)CH_2CH_2OH$ ； $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{1-36}CF(CF_3)CH_2OH$ ；
 等等，以及它们的混合物。如果需要的话，可以使用其它异氰酸酯反应性官能团代替所描述的这些。

对式 I 至式 III（其中 x 或 z 是 2）来说，氟化多元醇是优选的。合适的氟化多元醇的代表性例子包括： $R_f^1SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$ ，如 N-双(2-羟乙基)全氟丁基磺酰胺；

$R_f^1OC_6H_4SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$ ； $R_f^1SO_2N(R')CH_2CH(OH)CH_2OH$ ，如
 $C_6F_{13}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH(OH)CH_2OH$ ； $R_f^1CH_2CON(CH_2CH_2OH)_2$ ；
 $R_f^1CON(CH_2CH_2OH)_2$ ；
 $CF_3CF_2(OCF_2CF_2)_3OCF_2CON(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2OH$ ；
 $R_f^1OCH_2CH(OH)CH_2OH$ ，如 $C_4F_9OCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；
 $R_f^1CH_2CH_2SC_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；
 $R_f^1CH_2CH_2SC_3H_6CH(CH_2OH)_2$ ；
 $R_f^1CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；
 $R_f^1CH_2CH_2SCH(CH_2OH)CH_2CH_2OH$ ；

$R_f^1CH_2CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2OH$, 如
 $C_5F_{11}(CH_2)_3SCH_2CH(OH)CH_2OH$;
 $R_f^1CH_2CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$, 如
 $C_5F_{11}(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2OH$;
 $R_f^1CH_2CH_2CH_2OC_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2OH$;
 $R_f^1CH_2CH_2(CH_3)OCH_2CH(OH)CH_2OH$;
 $R_f^1(CH_2)_4SC_3H_6CH(CH_2OH)CH_2OH$; $R_f^1(CH_2)_4SCH_2CH(CH_2OH)_2$;
 $R_f^1(CH_2)_4SC_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$;
 $R_f^1CH_2CH(C_4H_9)SCH_2CH(OH)CH_2OH$;
 $R_f^1CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_f^1CH_2CH(OH)CH_2SCH_2CH_2OH$;
 $R_f^1CH_2CH(OH)CH_2SCH_2CH_2OH$; $R_f^1CH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH_2OH$;
 $R_f^1CH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_f^1R''SCH(R'''OH)CH(R'''OH)SR''$ R_f ;
 $(R_f^1CH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2)_2C(CH_2OH)_2$;
 $((CF_3)_2CFO(CF_2)_2(CH_2)_2SCH_2)_2C(CH_2OH)_2$;
 $(R_f^1R''SCH_2)_2C(CH_2OH)_2$; 1,4-双(1-羟基-1,1-二氢全氟乙氧基乙氧基)全氟正丁烷($HOCH_2CF_2OC_2F_4O(CF_2)_4OC_2F_4OCF_2CH_2OH$); 1,4-二(1-羟基-1,1-二氢全氟丙氧基)全氟正丁烷($HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH$); 由氟化氧杂环丁烷的开环聚合制成的氟化氧杂环丁烷多元醇, 如 Poly-3-Fox™ (购自 Omnova Solutions, Inc.(Akron Ohio)); 由氟化有机基团取代的环氧化合物与含有至少两个羟基的化合物进行开环加成聚合制备的聚醚醇, 如美国专利 No.4,508,916 (Newell 等人) 中所述; 和全氟聚醚二醇, 如 Fomblin™ ZDOL (由 Ausimont 公司提供的 $HOCH_2CF_2O(CF_2O)_{8-12}(CF_2CF_2O)_{8-12}CF_2CH_2OH$); 其中 R_f^1 是具有 1 至 12 个碳原子的全氟烷基, 或者是具有 3 至约 50 个碳原子的全氟氧烷基 (其中所有存在的全氟碳链具有 6 个或更少的碳原子), 或者是它们的混合物; R' 是 1 至 4 个碳原子的烷基; R'' 是 1 至 12 个碳原子的支链或直链亚烷基、2 至 12 个碳原子的亚烷基硫-亚烷基、2 至 12 个碳原子的亚烷基-氧亚烷基或 2 至 12 个碳原子的亚烷基亚氨基亚烷基, 其中氮原子含有作为第三取代基的氢或 1 至 6 个碳原子的烷基; 且 R''' 是 1 至 12

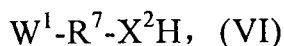
个碳原子的直链或支链亚烷基或由式 $C_rH_{2r}(OC_sH_{2s})_t$ 表示的亚烷基-聚氧化烯基，其中 r 是 1-12， s 是 2-6， t 是 1-40。

优选的氟化多元醇包括 N-双(2-羟乙基)全氟丁基磺酰胺；由氟化氧杂环丁烷的开环聚合制备的氟化氧杂环丁烷多元醇，如 Poly-3-Fox™（可得自 Omnova Solutions, Inc.(Akron Ohio)）；由氟化有机基团取代的环氧化合物与包含至少两个羟基的化合物进行开环加成聚合而制备的聚醚醇，如美国专利 No.4,508,916（Newell 等人）中所述；全氟聚醚二醇，如 Fomblin™ ZDOL（由 Ausimont 公司提供的 $HOCH_2CF_2O(CF_2O)_{8-12}(CF_2CF_2O)_{8-12}CF_2CH_2OH$ ）；1,4-双(1-羟基-1,1-二氢全氟乙氧基乙氧基)全氟-正丁烷($HOCH_2CF_2OC_2F_4O(CF_2)_4OC_2F_4OCF_2CH_2OH$)；和 1,4-双(1-羟基-1,1-二氢全氟丙氧基)全氟-正丁烷($HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH$)。

更优选的由至少一个含氟基团构成的多元醇包括：N-双(2-羟乙基)全氟丁基磺酰胺；1,4-双(1-羟基-1,1-二氢全氟丙氧基)全氟-正丁烷($HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH$) 和 $CF_3CF_2CF_2-O-[CF(CF_3)CF_2O]_{3-25}-CF(CF_3)-$ 。这种全氟化聚醚基团可衍生自六氟环氧丙烷的低聚化。特别是因为具有环保特性，这种全氟化聚醚基团是优选的。

式 I 化合物包含一个或多个水增溶性基团或能够形成水增溶性基团的基团，以获得能更容易在水中分散的排斥性添加剂。合适的水增溶性基团包括阳离子、阴离子和两性离子基团以及非离子型水增溶性基团。

含氟化合物可还部分地包含水增溶化合物的反应产物，所述水增溶化合物含有一个或多个水增溶性基团和至少一个异氰酸酯反应性亲核基团。所述水增溶化合物可以由如下化学式表示：



其中

W^1 是水增溶性基团, $-X^2H$ 是诸如 $-NH_2$ 、

$-SH$ 、 $-OH$ 或 $-NR^4H$ 之类的异氰酸酯反应性基团, 其中 R^4 是 H 或 C_1 - C_4 烷基; R^7 是二价亚烷基或亚芳基或它们的组合, 所述亚烷基任选含有有一个或多个链中氧原子。

水增溶化合物的水增溶性基团可改善水溶性或可分散性, 包含例如羧酸根、硫酸根、磺酸根、磷酸根、膦酸根、铵和季铵基团。这种基团可以分别表示为 $-CO_2M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO(OM)_2$ 、 $-P(OM)_3$ 、 $-N(R^8)_3X$, 其中 M 是 H 或一当量诸如钠、钾、钙和 $N(R^4)_3H^+$ 之类的单价或二价可溶性阳离子, 其中 R^4 是 H 或 C_1 - C_4 烷基; X 是可溶性阴离子, 例如选自由卤离子、氢氧根离子、羧酸根离子、磺酸根离子等组成的组的那些; R^8 选自由苯基、脂环族基团或具有约 1 至约 12 个碳原子的直链或支链脂族基团组成的组。优选的是, R^8 为具有 1 至 4 个碳原子的低级烷基。基团 $-NR^8_3X$ 是水溶性酸的盐, 例如三甲基氯化铵、吡啶鎓硫酸盐等或铵取代基。基团 $-NR^8_2HX$ 是水溶性酸的盐, 例如二甲基乙酸铵或二甲基丙酸铵。基团 $-NR^8H_2X$ 是水溶性酸的盐, 例如甲基乙酸铵或甲基丙酸铵。基团 $-NH_3X$ 是水溶性酸的盐, 例如乙酸铵或丙酸铵。通过酸基团与诸如胺、氢氧化季铵、碱金属碳酸盐或氢氧化物等之类的碱的简单中和作用可以制备盐形式; 或者通过氨基与羧酸、磺酸、卤代酸等的简单反应制备盐形式。

示例性的具有合适的水增溶性基团的离子性水增溶化合物包括 (但不限于) 独立地选自以下物质组成的组的那些: $HOCH_2COOH$; $HSCH_2COOH$; $(HOCH_2CH_2)_2NCH_2COOH$; $HOC(CO_2H)(CH_2CO_2H)_2$; $(H_2N(CH_2)_nCH_2)_2NCH_3$, 其中 n 是 1 至 3 的整数; $(HOCH_2)_2C(CH_3)COOH$; $(HO(CH_2)_nCH_2)_2NCH_3$, 其中 n 是 1 至 3 的整数; $HOCH_2CH(OH)CO_2Na$; N-(2-羟乙基)亚氨基二乙酸 $(HOCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2)$; L-谷氨酸

$(\text{H}_2\text{NCH}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}))$; 天冬氨酸
 $(\text{H}_2\text{NCH}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH}))$; 甘氨酸 $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH})$; 1,3-二氨基-2-
 丙醇-N,N,N',N'-四乙酸 $(\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2)_2)$; 亚氨基二乙酸
 $(\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2)$; 巯基琥珀酸 $(\text{HSCH}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH}))$;
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOH})\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$;
 $\text{HOCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$;
 $(\text{HOCH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{COO}^-(\text{NH}(\text{CH}_3)_3)^+$;
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{K}$;
 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$; $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$;
 $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{NH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$;
 $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{OSO}_3\text{Na}$; $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OH}$;
 N-甲基-4-(2,3-二羟基丙氧基)氯化吡啶鎓
 $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3^-(\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)^+$; 二羟基苯甲酸; 3,4-二羟基苯甲酸;
 3-(3,5-二羟基苯基)丙酸; 上述胺、羧酸和磺酸的盐; 通式为
 $\text{R-N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y]\text{H}]$ 的二醇胺, 其中 $x+y=2, 5, 10, 15$
 和 50 , 通 式 为
 $\text{R-N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x]\text{H-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y]\text{H}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}]$ 的三
 醇胺, 其中 $x+y+z=3, 10, 15$ 和 50, 以及所指三醇胺和二醇胺的铵盐
 (其中 R 是烷基, 可得自 Akzo Chemical 公司); 以及它们的混合物。

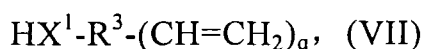
典型的非离子性水增溶性基团包括聚(氧化烯)基团。优选的聚(氧化烯)基团包括具有 1 至 4 个碳原子的那些, 例如聚氧乙烯基、聚氧亚丙基、聚氧四亚甲基以及它们的共聚物, 例如具有氧亚乙基单元和氧亚丙基单元两者的聚合物。含有聚(氧化烯)的有机化合物可以包含一个或两个诸如羟基或氨基的异氰酸酯反应性官能团。

含有聚(氧化烯)的化合物的例子包括: 聚二醇的烷基醚, 例如聚乙二醇的甲基或乙基醚、环氧乙烷与环氧丙烷的无规或嵌段共聚物的羟基封端的甲基或乙基醚、聚环氧乙烷的氨基封端的甲基或乙基醚、聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、环氧乙烷与环氧丙烷的羟基封端的共聚物 (包括

嵌段共聚物)、诸如 Jeffamine™ ED、Jeffamine™ EDR-148 之类的二氨基封端的聚(氧化烯)和聚(氧化烯)硫醇。

含氟氨基甲酸酯化合物部分地包含亲核烯键式不饱和化合物的反应产物,所述亲核烯键式不饱和化合物具有异氰酸酯反应性亲核官能团和至少一个烯键式不饱和基团(下文称“亲核不饱和化合物”)。不饱和基团可以是乙烯基、烯丙基或烯丙氧基,亲核官能团可以是氨基或羟基。优选不饱和基团不是乙烯氧基,如 $\text{CH}_2=\text{CHO}-$ 。优选亲核不饱和化合物是具有羟基和至少两个不饱和基团的多不饱和化合物。优选的是,不饱和基团不是(甲基)丙烯酰基,因为具有发生消除反应的趋势。

这种化合物包括由如下化学式表示的那些:



其中

X^1 是 -O- 或 -NR⁴-, 其中 R⁴ 是 H 或 C₁-C₄ 烷基,

R³ 是二价亚烷基或亚芳基或它们的组合,所述亚烷基任选含有一个或多个链中氧原子;且

q 是 1 至 5。

优选 q 大于 1。所得到的亲核多不饱和化合物允许进行多个硅烷基团与聚氨酯化合物的加成。硅烷基团对 -NH-C(O)-X¹-基团的摩尔比可以大于 1:1 或大于 2:1。优选 HX¹-不直接与芳环相连,如不与酚类化合物连接。

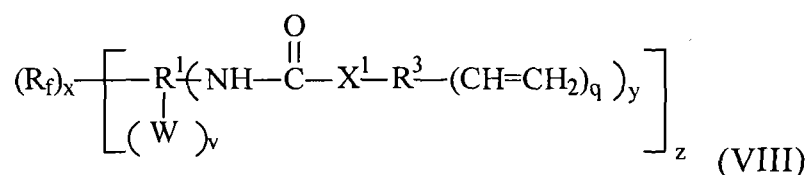
式 VII 的化合物包括:多元醇的末端单、二或多不饱和的醚,如 1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、新戊二醇、己内酯改性的羟基特戊酸新戊二醇酯、二甘醇、双丙甘醇、双酚 A、三羟

甲基丙烷、新戊二醇、四乙二醇、三环癸烷二甲醇、三乙二醇、三丙二醇；丙三醇、季戊四醇和五丙烯酸二戊赤藓醇酯。

可用的亲核不饱和化合物包括羟基链烯，如烯丙基醇、甲基烯丙基醇、烯丙氧基乙基醇、2-烯丙氧基甲基丙醇（源自二羟甲基乙烷）和2,2-二(烯丙氧基甲基)丁醇（来自三羟甲基丙烷）以及相应的胺。

亲核不饱和化合物(VII)可与多异氰酸酯的一部分异氰酸酯基团反应，形成具有不饱和侧基的聚氨酯化合物（下式 VIII），其随后可与硫代硅烷反应，形成由式 I 表示的化合物。

亲核不饱和化合物与异氰酸酯的反应产物的通式如下：



其中

R_f 是含氟基团，包括单价全氟烷基或全氟氧烷基或者二价全氟亚烷基或全氟氧亚烷基，

R^1 是多异氰酸酯的残基，

W 是含有水增溶性基团的部分，且 v 是 1 或 2；

X^1 是 $-O-$ 或 $-NR^4-$ ，其中 R^4 是 H 或 C_1 - C_4 烷基，

R^3 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；

x 是 1 或 2；

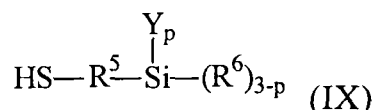
y 是至少 1；

z 是 1 或 2，且

q 是 1 至 5，优选为 2 至 5。

含氟氨基甲酸酯化合物部分地包含硫代硅烷与式 VII 或 VIII 化合物的不饱和基团的自由基型加成反应产物。

硫代硅烷由下式表示



其中

R^5 是二价亚烷基，所述亚烷基任选含有一个或多个链中氧原子；

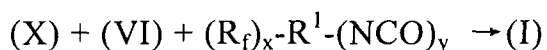
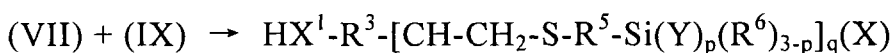
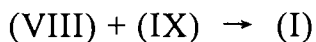
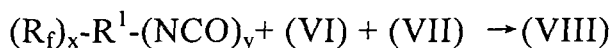
Y 是可水解基团，

R^6 是单价烷基或芳基，且

p 是 1、2 或 3。

Y 表示式(VIII)中的可水解基团，例如卤化物基团、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、酰氧基或聚氧化烯基，如 US5,274,159 中公开的聚氧乙烯基。可水解的意思是指 Y 基团可发生与水的交换反应，形成 Si-OH 部分，后者可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。 R^6 通常是非水解性的。

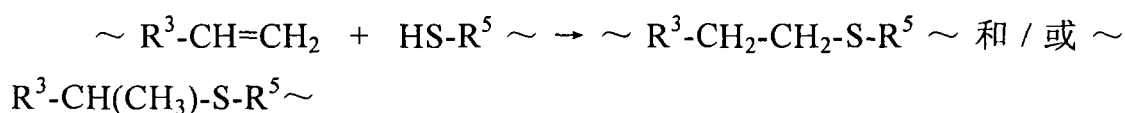
硫代硅烷(IX)可以与亲核不饱和化合物(VII)反应形成加成产物，后者随后可以与多异氰酸酯反应（在由亲核的氟化化合物和水增溶化合物(VI)官能化之前或之后）。作为另外的选择，可以首先使由式 VII 表示的亲核不饱和化合物与多异氰酸酯反应，形成由式 VIII 表示的聚氨酯化合物，接下来进行硫代硅烷与聚氨酯化合物上悬垂的烯键式不饱和基团的自由基加成。优选的是，首先使亲核不饱和化合物(VII)与多异氰酸酯反应（同样，是在与亲核的氟化化合物(III)和或水增溶化合物(VI)的反应之前或之后），形成具有不饱和侧基的聚氨酯化合物，通过自由基加成将硫代硅烷加成至该具有不饱和侧基的聚氨酯化合物上。一般的反应方案如下：



可用的硫代硅烷包括(巯甲基)二甲基乙氧基硅烷、(巯甲基)甲基二乙氧基硅烷、3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯丙基三乙氧基硅烷(巯甲基)甲基二乙氧基硅烷。

可以使用自由基引发剂实现硫代硅烷(IX)加成至烯键式不饱和化合物(VII或VIII)中的任一者上。可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、氧化还原体系(如, $K_2S_2O_8$ 和 $Na_2S_2O_5$)的混合物), 以及自由基光引发剂, 如 K.K.Dietliker 在“Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, 第3卷, 276-298页, SITA Technology Ltd., 1991年”中所述的那些。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。

应当理解, 硫代硅烷的自由基加成可以加成至烯键式不饱和基团的最少取代或较多取代的碳原子上, 为方便起见, 图中例示加成至最少取代的碳上。因而是:



该含氟化合物可通过这样制备：将亲核不饱和化合物、亲核含氟化合物(III)和多异氰酸酯化合物简单共混，然后让硫代硅烷(IX)自由基加成至不饱和基团。本领域技术人员将会理解，对共混顺序或步骤顺序没有限制，并且可以进行更改以制备所需的含氟氨基甲酸酯化合物。例如，在一个实施例中，首先使多异氰酸酯化合物、亲核含氟化合物(III)与一部分的异氰酸酯基团反应，然后使亲核不饱和化合物(VII)与一部分的剩余异氰酸酯基团反应，接下让硫代硅烷(IX)自由加成至不饱和侧基上。

一般来说，把亲核反应性组分、多异氰酸酯和溶剂以连续的方式或作为预先制备的混合物一起装入干燥的反应容器中。当得到均匀的混合物或溶液时任选添加催化剂，并加热反应混合物，加热的温度和时间应足以使缩合反应发生。可通过监测 IR 中异氰酸酯和/或羟基峰的消失确定反应的进程。然后通过式(IX)硫代硅烷的自由基加成使式(VIII)产物官能化。

一般来说，亲核氟化化合物 $R_f-Q(X^2H)_z$ (III)的用量足以与 5 至 50 摩尔%可利用的异氰酸酯官能团反应。优选的是，将化合物 III 用于与 10 至 30 摩尔%的异氰酸酯基团反应。约 50 至 95 摩尔%、优选为 70 至 90 摩尔%的剩余异氰酸酯基团通过亲核不饱和化合物(VII)和水增溶化合物(III)得以官能化，然后进行硫代硅烷(IX)的自由基加成，或者，通过式 VII 与式 IX 的化合物的反应产物进行官能化，得到具有含氟侧基、水增溶性基团和硅烷侧基的式 I 聚氨酯化合物。一般而言，亲核不饱和化合物(VII)和水增溶化合物(III)各自独立地与约 25 至 50 摩尔%、优选 30 至 45 摩尔%的异氰酸酯基团反应。

优选的是，（含氟亲核化合物、水增溶化合物和亲核不饱和化合物的）亲核基团的总当量数与异氰酸酯基团的总当量数之比为约 1:1，即所有的或基本上所有的异氰酸酯基团均发生了反应。

根据反应条件（如，反应温度和/或所使用的多异氰酸酯），可以使用多达反应混合物的约 0.5 重量%的催化剂含量以实现异氰酸酯缩合反应，但通常可以使用约 0.00005 至约 0.5 重量%，0.02 至 0.1 重量%是优选的。一般来说，如果亲核基团是胺基，则没有必要使用催化剂。

合适的催化剂包括（但不限于）叔胺和锡化合物。可用的锡化合物的例子包括锡 II 和锡 IV 盐，例如辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二-2-乙基己酸二丁基锡和二丁基氧化锡。可用的叔胺化合物的例子包括：三乙胺、三丁胺、三亚乙基二胺、三丙胺、双(二甲基氨基乙基)醚、诸如乙基吗啉和 2,2'-二吗啉基二乙基醚之类的吗啉化合物、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷（DABCO，Aldrich Chemical Co.(Milwaukee, Wis.)）和 1,8-二氮杂二环[5.4.0.]十一碳-7-烯（DBU，Aldrich Chemical Co.(Milwaukee, Wis.)）。锡化合物是优选的。如果使用酸催化剂，则优选反应后将其从产物中清除或中和。已发现，催化剂的存在可不利地影响接触角性能。

包含聚氨酯分子混合物的本发明含氟组合物除了用间歇方法制备外，还可以按照分步合成法来制备。在合成时，在干燥的条件下把多异氰酸酯和氟化亲核化合物(III)溶解在一起，优选溶解在溶剂中，然后在足以实现缩合反应的温度下加热所得的溶液，任选存在催化剂。含氟侧基由此键合至异氰酸酯官能化聚氨酯低聚物及化合物。

然后使所得的异氰酸酯含氟官能化聚氨酯化合物进一步与添加至上述反应混合物中的一种或多种亲核不饱和化合物(VII)和水增溶化合物(VI)反应，并且与剩余部分异氰酸酯基团或相当大部分的剩余异氰酸酯基团反应，得到具有含氟侧基、水增溶性基团以及不饱和侧基的聚氨酯化合物。然后通过硫代硅烷(IX)的自由基加成使不饱和基团进一步官能化。

可以将本发明的组合物涂布到基底上并至少部分固化，从而得到带涂层的制品。在一些实施例中，聚合的涂层可以形成能提供耐擦伤性、耐涂鸦性、耐污性、防粘性、低折射率和斥水性中至少一者的保护性涂层。根据本发明的涂布制品包括例如眼镜镜片、镜子、窗、防粘衬里和抗涂鸦膜。

合适的基底包括例如玻璃（如，窗和光学元件，例如镜片和镜子）、陶瓷（如瓷砖）、水泥、石材、涂漆或涂清漆的表面（如，汽车车身面板、船面）、金属（如建筑柱）、纸张（如防粘衬里）、纸板（如，食品容器）、热固性材料、热塑性塑料（如聚碳酸酯、丙烯酸树脂、聚烯烃、聚氨酯、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、酚醛树脂、二乙酸纤维素、三乙酸纤维素、聚苯乙烯和苯乙烯-丙烯腈共聚物）、以及它们的组合。基底可以是膜、片材，或者可以有一些其它的形式。基底可包括透明或半透明的显示元件，该显示元件上任选在其上具有陶瓷聚合物或倍半硅氧烷硬质涂层。

在一些实施例中，提供了包含含氟氨基甲酸酯化合物以及水和/或溶剂的混合物的涂料组合物。本发明的涂料组合物包含本发明含氟化合物的溶剂或水悬浮液、乳液、分散体或溶液。当作为涂料涂敷时，该涂料组合物可给各种基底中的任一者赋予疏油、亲水和抗污特性。

“疏油”意指排斥油或油脂或者倾向于不与混合；“亲水”意指具有与水结合或吸水的强力倾向。因此，式 I 化合物在被涂敷至基底时，可使其表面张力降低至基底可表现出与水的后退接触角小于约 60° 、优选小于约 50° 、最优选小于 45° 的程度；而涂层干燥和固化后测得的与正十六烷的后退接触角为至少 20° 、优选为至少 25° 、最优选为至少 30° 。疏油表面可抵抗或阻止玷污，亲水表面可容许表面上水的“铺开”。

可将该含氟化合物溶解、悬浮或分散在水中以形成适用于涂布到

基底上的涂料组合物。一般来说，涂料组合物可以包含约 0.1 至约 50 重量%或甚至多达约 90%的非挥发性固体（基于组分的总重量）。优选的是，涂料组合物含有约 1 至 10%的总固体物。更优选的是，涂料中所使用的含氟氨基甲酸酯化合物的量为约 0.1 至约 5 重量%固体。

关于溶剂溶液，合适的溶剂包括醇、酯、二醇醚、酰胺、酮、烃、氢氟烃、氢氟醚、氯代烃、氯碳化合物以及它们的混合物。

为易于制备和成本原因，可以在即将使用之前通过稀释一种或多种氟化聚醚异氰酸酯衍生的硅烷的浓缩物来制备本发明的组合物。浓缩物通常包含式 I 化合物在有机溶剂中的浓溶液。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。已经发现，氟化异氰酸酯衍生的硅烷可易于以高浓度溶解在有机溶剂中。

在一些实施例中，涂料组合物包括式 I 聚氨酯化合物的水性分散体、溶液或悬浮液。由于高浓度的甲硅烷基（如当式 II 的“q”是二或更大时）和水增溶性基团的原因，化合物易于悬浮在水中。这些水性涂料组合物可通过这样制备：通过在搅拌的情况下加入水（任选含有表面活性剂）中，将该化合物的有机溶剂溶液“转化”至水中，在减压和搅拌的情况下除去有机溶剂。高剪切混合是搅拌悬浮液的优选方式。

可用于制备乳液的表面活性剂包括阴离子、非离子和两性表面活性剂种类。阳离子表面活性剂通常是不适用的，因为对硅烷和硅氧烷基团有不利影响。可用的阴离子表面活性剂包括但不限于：磺基琥珀酸盐及衍生物、烷芳基磺酸盐、烯烴磺酸盐、磷酸酯、乙氧基化烷基酚的硫酸盐和磺酸盐、乙氧基化脂肪醇的硫酸盐和磺酸盐、脂肪酸酯的硫酸盐以及它们的混合物。可用的非离子表面活性剂包括但不限于如下物质：乙氧基化脂肪醇、乙氧基化脂肪酸酯、乙氧基化脂肪酸、乙氧基化烷基酚、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物以及它们的混合物。

可用的两性表面活性剂包括但不限于如下物质：甜菜碱衍生物、磺基甜菜碱衍生物以及它们的混合物。

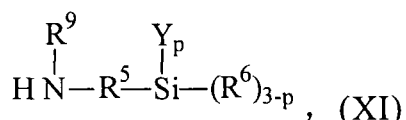
除了水之外，本发明的组合物还可以包含有机酸或无机酸。有机酸包括乙酸、柠檬酸、甲酸等；氟化有机酸，如 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{K}$ 或可以由式 $\text{R}_f^2[-(\text{L})_a-\text{Z}]_b$ 表示的那些，其中 R_f^2 表示单全氟烷基或全氟氧基或者二价全氟亚烷基或全氟亚烷基氧基团，L 表示有机二价连接基团，Z 表示酸基团，例如羧酸、磺酸或磷酸基团；a 是 0 或 1，b 是 1 或 2。

合适的 R_f^2 基团的例子包括上述针对 R_f 给出的那些。式(IV)有机酸的例子包括可商购自杜邦公司 (DuPont) 的 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_{10-30}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 或 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 。无机酸的例子包括硫酸、盐酸等。相对于硅烷的重量而言，组合物中包含的酸的量通常为约 0.01 至 10 重量%，更优选为 0.05 至 5 重量%。

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，可以将带涂层的基底浸入到酸溶液当中，从而实现硅氧烷层的形成。

涂料组合物还可以包含氨基硅烷，已发现其能大幅度增加涂层的耐久性。一般来说，相对于涂料组合物的总固体，可以添加 0.1 至 25 重量%的氨基硅烷。超过此限时，施加者可观察到涂层雾度增大/失去光泽，而低于此限时耐磨性较差。优选使用 1 至 10 重量%、最优选 2 至 7 重量%的氨基硅烷。可以添加少量异丙醇或其它合适的溶剂以提高氨基硅烷的稳定性。

可用的氨基硅烷可以由如下通式表示：



其中

R^9 是 H、 C_1 - C_4 烷基或 $-\text{R}^5-\text{Si}(\text{Y}_p)(\text{R}^6)_{3-p}$;

R^5 是二价亚烷基，所述亚烷基任选含有一个或多个链中氧原子；

Y 是可水解基团，

R^6 是单价烷基或芳基，

p 是 1、2 或 3，优选为 3。

可用于实践本发明的一些氨基硅烷在美国专利 No.4,378,250 中有所描述，包括氨基乙基三乙氧基硅烷、 β -氨基乙基三甲氧基硅烷、 β -氨基乙基三乙氧基硅烷、 β -氨基乙基三丁氧基硅烷、 β -氨基乙基三丙氧基硅烷、 α -氨基乙基三甲氧基硅烷、 α -氨基乙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、

γ -氨基丙基三丁氧基硅烷、 γ -氨基丙基三丙氧基硅烷、

β -氨基丙基三甲氧基硅烷、 β -氨基丙基三乙氧基硅烷、

β -氨基丙基三丙氧基硅烷、 β -氨基丙基三丁氧基硅烷、

α -氨基丙基三甲氧基硅烷、 α -氨基丙基三乙氧基硅烷、

α -氨基丙基三丁氧基硅烷和 α -氨基丙基三丙氧基硅烷，

还可以使用少量（相对于氨基硅烷总量 < 20 摩尔%）的含链中氮的氨基硅烷，包括 U.S. 4,378,250 中所述的那些、N-(β -氨基乙基)- β -氨基乙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- β -氨基乙基三乙氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- β -氨基乙基三丙氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- α -氨基乙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- α -氨基乙基三乙氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- α -氨基乙基三丙氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- β -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三丙氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- β -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- β -氨基丙基三丙氧基硅烷、N-(γ -氨基丙基)- β -氨基乙基三甲氧基硅烷、N-(γ -氨基丙基)- β -氨基乙基三乙氧基硅烷、

N-(γ -氨基)- β -氨基三丙氧基硅烷、N-甲基1-氨基丙基三甲氧基硅烷、 β -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷和 γ -二亚乙基三氨基丙基三乙氧基硅烷。

本发明的涂料组合物可以含有倍半硅氧烷。可用的倍半硅氧烷包括由式 $R^{10}_2Si(OR^{11})_2$ 表示的二有机氧基硅烷（或其水解物）与由式 $R^{10}SiO_{3/2}$ 表示的有机硅烷（或其水解物）的共缩合物，其中每个 R^{10} 是 1 至 6 个碳原子的烷基或者是芳基， R^{11} 表示具有 1 至 4 个碳原子的烷基。添加至组合物之前，优选的倍半硅氧烷是中性或阴离子型倍半硅氧烷。可用的倍半硅氧烷可以通过美国专利 No. 3,493,424（Mohrlok 等人）、No. 4,351,736（Steinberger 等人）、No. 5,073,442（Knowlton 等人）、No. 4,781,844（Kortmann 等人）和 No. 4,781,844 中所述的技术进行制备。相对于总固体（即，式 I 含氟氨基甲酸酯和倍半硅氧烷），优选涂料溶液包含至少 90 重量%、优选为至少 95 重量%、更优选为至少 99.5 重量%的倍半硅氧烷。

倍半硅氧烷可通过这样制备：将硅烷添加至水、缓冲剂、表面活性剂和任选的有机溶剂的混合物中，同时在酸性或碱性条件下搅拌混合物。为了获得 200 至 500 埃的窄粒度，优选匀速且缓慢地加入硅烷的量。可添加的硅烷的确切量取决于取代基 R 以及所使用的是阴离子表面活性剂还是阳离子表面活性剂。单元可以嵌段或无规分布存在的倍半硅氧烷的共缩合物由硅烷的同时水解形成。相对于倍半硅氧烷重量，四有机硅烷，包括四烷氧基硅烷及其水解物（如式 $Si(OH)_4$ 的四有机硅烷）的含量小于 10 重量%、优选小于 5 重量%、更优选小于 2 重量%。

以下的硅烷可用于制备本发明中的倍半硅氧烷：甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、2-乙基丁基三乙氧基硅烷和 2-乙基丁氧基三乙氧基硅烷。

可通过常规技术把组合物涂敷到基底上，例如喷涂、刮涂、凹口涂布、逆转辊涂布、凹版涂布、浸涂、刮棒涂布、溢涂或旋涂。通常将可聚合的组合物涂敷到基底上成为相对较薄的层，得到厚度范围是约 40nm 至约 60nm 的干燥固化层，但也可以使用更薄或更厚（如，厚度高达 100 微米或更厚）的层。接下来，通常至少部分地除去任何可选的溶剂（如使用鼓风烘箱），然后至少部分地固化组合物以形成持久的涂层。

用于涂敷本发明氟化异氰酸酯硅烷的优选涂布方法包括喷涂涂敷。通常可以在室温下（通常约 20 至约 25℃）使待涂布的基底与处理组合物接触。作为另外的选择，可将混合物涂敷至经例如 60 至 150℃ 温度下预热的基底上。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。涂敷后，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，处理的时间应足以使之干燥。该处理可能另外需要抛光步骤以去除过多的材料。

本发明提供基底上的保护性涂层，其具有相对耐久性，并且比基底表面本身更耐污染并更易于清洁。本发明在一个实施例中提供用于制备包括基底（优选硬质基底）的带涂层制品的方法及组合物，以及大于单层的抗污涂层（通常其上的沉积厚度大于约 15 埃）。优选的是，本发明的抗污涂层为约 20 埃厚，更优选为至少约 30 埃厚。一般而言，涂层厚度小于 10 微米，优选小于 5 微米。涂布材料的存在量通常基本上不改变制品的外观及光学特性。

衍生自式 I 化合物的涂料特别适于提供亲水、疏油性涂层。这种涂层可引起水或水分的润湿，同时排斥油性污染物。结果，涂层形成了自清洁表面，其中污染物可在流动的水下清除，并且往往无需擦洗。这种涂料非常适合汽车、船舶和居家应用，可以使诸如玻璃、涂漆和

涂清漆的表面以及刚性或柔性的清洁聚合物片材的基底同时具备亲水性和疏油性。这种应用可包括汽车车身面板、挡风玻璃、船体和甲板表面、柔性及刚性聚合物的汽车和船舶窗、瓷器和陶器表面以及台面。

实例

通过以下实例进一步说明了本发明的目标和优点，但不应该将这些实例中所列举的具体材料及其用量以及其它条件和细节理解为是对本发明的不当限制。这些实例仅仅是用于例示的目的，并且无意于限制所附权利要求的范围。

除另指出外，否则实例及说明书其余部分中的所有份数、百分数、比例等均按重量计。除另指出外，否则所使用的溶剂及其它试剂均购自 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)。

测试方法

核磁共振(NMR)

^1H 和 ^{19}F NMR 谱在 Varian UNITYplus 400 傅立叶变换核磁共振光度计（可得自 Varian NMR Instruments (Palo Alto, CA)）上进行。

IR 光谱(IR)

IR 光谱在可得自 Thermo Electron Corporation (Waltham, MA)的 Thermo-Nicolet, Avatar 370 FTIR 上进行。

材料

Desmodur™ N3300A（基于六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚物的脂族多异氰酸酯），购自 Bayer Polymers LLC (Pittsburgh, Pennsylvania)。

甲基异丁基酮(MIBK)购自 Burdick & Jackson Solvents（Honeywell International, Inc.(Morris Township, NJ)的下属单位）。

1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷, DABCO™33LV, 可得自 Air Product and Chemicals, Inc.(Allentown, PA)。

(HFPO 阿米酚)通过类似于标题为“Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated Polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith (包含氟化聚合物的含氟组合物以及用其对纤维基底的处理)”的美国专利公开 No. 2004-0077775 中所述的方法制备。

季戊四醇三丙烯酸酯(PET₃A)购自 Sartomer Company (Warrington, PA)。

聚(甲基丙烯酸甲酯)底漆(SHP™ 401)购自 GE Silicones (Waterford, NY)。

巯丙基三甲氧基硅烷购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)。

季戊四醇三烯丙基醚购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI), 为 70% 技术等级溶液。

二月桂酸二丁基锡(DBTDL)购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)。

Dabco 33LV(三亚乙基二胺, 二丙二醇中 33%固体)由 Air Products and Chemicals 提供。

实例 1

向 1 升烧瓶中装入 30 克 Desmodur™ N3300A (0.15 当量 NCO)、40.3 克 HFPO 阿米酚 (0.03 摩尔, 22 克溶胶)、15 克季戊四醇烯丙醚 (0.06 摩尔)、45 克聚环氧乙烷单甲醚 (0.06 摩尔, 750MW) 和 340 克 MIBK。搅拌混合物并加热到 80℃ 形成溶液。溶液用 N₂ 吹扫 1 分钟, 加入二月桂酸二丁基锡和 DABCO™ 33LV 各三滴。所得溶液加热至 110

℃ 6 小时。此阶段后，IR 显示没有 NCO 基团剩余。让溶液冷却到 70℃，加入 35.3 克（0.18 摩尔）巯丙基三甲氧基硅烷。所得溶液用 N₂ 吹扫 3 分钟，加入 0.5 克 Vazo 67，所得溶液加热 16 小时，此后 IR 显示没有烯丙基基团剩余。

水性转化

在 80℃ 下向经搅拌和超声处理的 38.4 克上述产物的溶液（118 克溶液）中加入由 2.7 克 DS-10、9.6 克 N-甲基吡咯烷酮和 225 克去离子水构成的溶液。对所得乳液搅拌和超声处理另外 4 分钟，得到稳定的乳液，固体为 14%。

实例 2

向 1 升烧瓶中装入 30 克 Desmodur™ N3300A（0.15 当量 NCO）、60.3 克 HFPO 阿米酚（0.045 摩尔，27.4 克溶胶）、19.2 克季戊四醇烯丙醚（0.075 摩尔）、22.5 克聚环氧乙烷单甲醚（0.03 摩尔，750MW）和 340 克 MIBK。搅拌混合物并加热至 80℃ 形成溶液。溶液用 N₂ 吹扫 1 分钟，加入二月桂酸二丁基锡和 DABCO™ 33LV 各三滴。将所得溶液加热至 110℃ 6 小时，此时 IR 显示没有 NCO 基团剩余。让溶液冷却到 70℃，加入 44.1 克（0.23 摩尔）巯丙基三甲氧基硅烷。所得溶液用 N₂ 吹扫 3 分钟，加入 0.5 克 Vazo™ 67。将所得溶液加热 16 小时，此后 IR 显示没有烯丙基基团剩余，得到 32.1% 固体的溶液。

水性转化

在 80℃ 下向经搅拌和超声处理的 38.4 克上述产物的溶液（119.6 克溶液）中加入由 2.7 克 DS-10、9.6 克 N-甲基吡咯烷酮和 225 克去离子水构成的溶液。对所得乳液进行搅拌和超声处理 4 分钟。得到稳定的乳液，固体为 14%。

实例 3-11

磨损测试

使用水和异丙醇的 90:10 混合物(还含有 3.5 重量%的 N-甲基吡咯烷酮)为溶剂制备实例 1 的含氟氨基甲酸酯和氨基硅烷的涂料溶液, 固体为 5 重量%。所测试的氨基硅烷为 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)和 2-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷(AEAPTMS)。

将涂料溶液在室温下老化 16 小时。测试板(得自 ACT Laboratories (Hillsdale, MI)的 APR 4861F)是带有通常用于汽车的聚氨酯丙烯酸酯透明涂层(得自 DuPont 公司的 RK8014)的带涂漆的金属板。对测试板进行涂布, 在室温下固化 30 分钟, 并在室温下老化 5 天。

磨损测试基本上如 ASTM D 2486-00, “Scrub Resistance of Wall Paints (墙漆的耐擦洗性)”中所述, 使用以 37 圈/分钟操作并配有称好的 150gm 重的海绵组件的 BYK Gardener 磨损测试仪, 所述海绵组件包括 O-Cello™海绵和 4"×3"的磨损表面面积。用浸没在去离子水中的带涂层样品进行测试; 海绵事先用去离子水饱和。

测试进行 25、50 和 100 次循环。然后通过目视检查, 对照标准评价表面磨损/磨耗。目视分级如下:

- 1 = 所有涂层被除去
- 2 = 剩余涂层不到 50% (按表面面积)
- 3 = 剩余涂层超过 50%, 但少于 100%
- 4 = 所有的涂层表面完整, 但显示有划痕
- 5 = 涂层完整无损 (没有可见的划痕)

组分及其量以及测试结果记录在表 1 中。

表 1

板	%实例 I	氨基硅烷	% 氨基硅烷	实例 I	2% AMS 溶液(g)	水 (克)	IPA (克)	磨损测试		
								25 次循环	50 次循环	100 次循环
3A	80		20	0.519	1.000	0.389	0.092	4	3	3
3B								4	3	3
4A	95	APTES	5	0.617	0.250	0.968	0.166	4	4	3
4B								3	3	2
5A	99		1	0.643	0.050	1.122	0.185	3	3	2
5B								2	2	2
6A	80		20	0.519	1.000	0.389	0.092	4	4	3
6B								4	4	3
7A	95	APTMS	5	0.617	0.250	0.968	0.166	3	3	2
7B								4	3	2
8A	99		1	0.643	0.050	1.122	0.185	4	4	3
8B								3	3	2
9A	80		20	0.519	1.000	0.389	0.092	2	2	2
9B								2	2	2
10A	95	AEAPTMS	5	0.617	0.250	0.968	0.166	3	3	3
10B								4	3	3
11A	99		1	0.643	0.050	1.122	0.185	3	3	2
11B								3	3	2
比较例 I	100	无	0					1	-	-

测量接触角的方法

涂漆金属测试板样品 4A（具有 5%APTES 氨基硅烷）和样品 C-1（无氨基硅烷）用水冲洗 30 秒，以除去任何表面活性剂。直接使用试剂级十六烷和经过滤系统（购自 Millipore Corporation Billerica, MA）过滤的去离子水，用视频接触角分析仪（得自 AST Products Billerica, MA，产品编号为 VCA-2500XE）进行测量。记录值为至少三滴液滴在其各自的左右两侧进行测量而得到的测量值的平均值。静态测量的液滴体积为 5mL。结果列于表 2 中。

为进行比较，提供未经涂布的面板（比较例 1）以及涂以“3M Performance Finish”（得自 3M 公司的市售合成蜡）和涂以“A Touch of Class, Special Edition Paint Protector Renewer”（得自 CAL-TEX Protective Coatings, Inc.(Schertz, TX)）的面板。

表 2

面板	十六烷接触角	十六烷后	水接触角	水后退
	静态接触角(平均值)	退接触角	静态接触角(平均)	接触角
4A	71	32	74	58
无 AMS 的 4A	72	--	70	--
Perform. Finish	26	--	99	--
Touch of Class	<5	--	89	--
空白对照	<5	--	85	--