



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116018368 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 25

(21) 申请号 202180054166.X

(22) 申请日 2021.07.01

(30) 优先权数据

63/047,495 2020.07.02 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2021/040095 2021.07.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/006400 EN 2022.01.06

(71) 申请人 迈图高新材料公司

地址 美国纽约州

申请人 大金工业株式会社

(72) 发明人 三桥久 野村隆 松井本市

福田典明 R·黑巴尔 H·沈

B·考尔 K·西瓦苏布拉曼尼安

S·巴特

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 肖靖泉

(51) Int. Cl.

C08G 77/46 (2006.01)

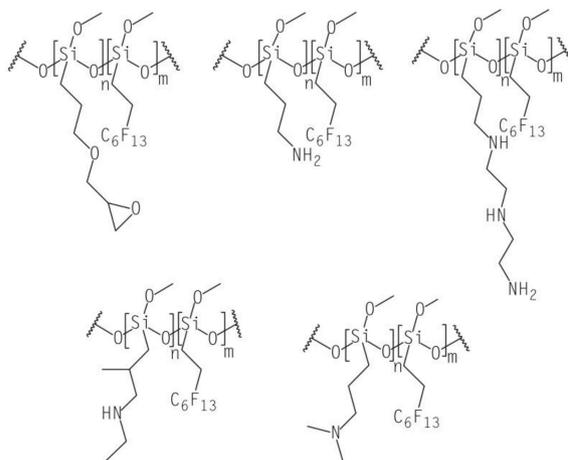
权利要求书9页 说明书28页 附图1页

(54) 发明名称

表面处理组合物

(57) 摘要

本文显示和描述了表面处理组合物。表面处理组合物包含：(i) 包含有机硅单元的杂化硅氧烷低聚物，其中所述低聚物包含具有氟官能团的有机硅单元和具有另外的反应性官能团的有机硅单元，以及(ii) 含全氟(聚)醚基团的硅烷化合物。所述表面处理组合物可用于在基底表面上提供疏水和/或疏油表面涂层，其可赋予制品其它有益性质。



更大的整数, n1、n2、n3、n4、n5、n6和n7之和为2或更大, 并且重复单元可以嵌段、交替或无规的形式存在。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的组合物, 其中式(1)中的R^f为由基团-C₆F₁₃表示的基团。

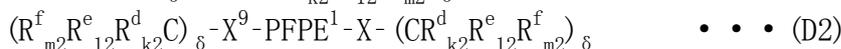
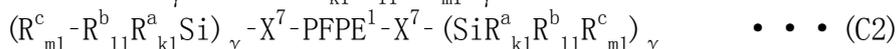
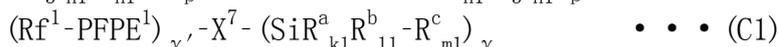
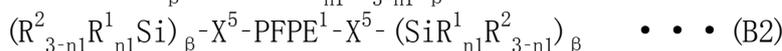
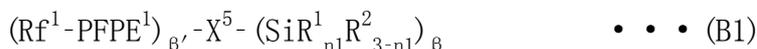
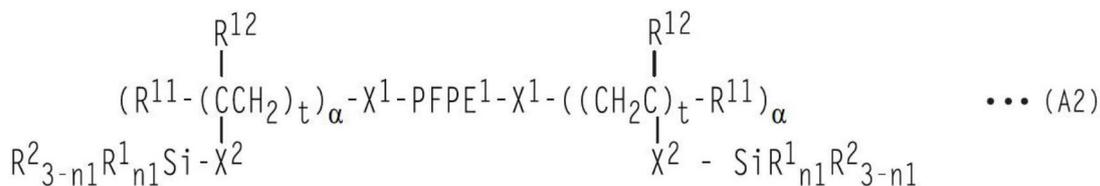
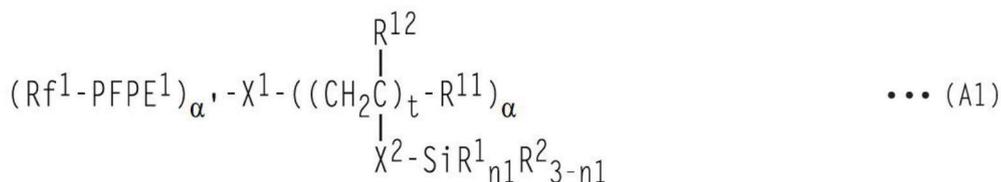
5. 根据权利要求1至4任一项所述的组合物, 其中所述式(1)化合物和该化合物的部分水解缩合物的数均分子量优选为至少300, 更优选至少500, 更优选至少1000。

6. 根据权利要求1至5任一项所述的组合物, 其中所述式(1)化合物和该化合物的部分水解缩合物的数均分子量优选为至多10000, 更优选至多5000, 更优选至多3000。

7. 根据权利要求1至6任一项所述的组合物, 其中所述由式(1)表示的化合物和该化合物的部分水解缩合物的含量为组合物总重量的10质量%或更少, 优选5质量%或更少。

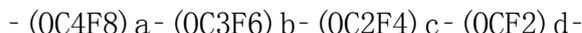
8. 根据权利要求1至7任一项所述的组合物, 其中所述由式(1)表示的化合物和该化合物的部分水解缩合物的含量为总的组合物的0.01质量%或更多, 优选0.1质量%或更多。

9. 根据权利要求1至8任一项所述的组合物, 其中式2至少为选自(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1)和(D2)的化合物:



其中:

PFPE在每次出现时各自独立地为下式的基团:



其中a、b、c和d各自独立地为0-200的整数且(a+b+c+d) ≥ 1, 并且具有下标a-d的括号中的重复单元的顺序不受限制;

R^f在每次出现时各自独立地为任选被F取代的C1-16-烷基;

R¹在每次出现时各自独立地为OH或可水解基团;

R²在每次出现时各自独立地为H或C1-22-烷基;

R¹¹在每次出现时各自独立地为H或卤素;

R¹²在每次出现时各自独立地为H或低级烷基;

n_1 按每个单元($-\text{SiR}_n^1\text{R}_{3-n_1}^2$)独立地为0-3的整数;
 在式(A1)、(A2)、(B1)和(B2)中,至少一个 n_1 为1-3的整数;
 X^1 各自独立地为单键或2-10价有机基团;
 X^2 在每次出现时各自独立地为单键或二价有机基团;
 t 在每次出现时各自独立地为1-10的整数;
 α 各自独立地为1-9的整数;
 α' 各自独立地为1-9的整数;
 X^5 各自独立地为单键或2-10价有机基团;
 β 各自独立地为1-9的整数;
 β' 各自独立地为1-9的整数;
 X^7 各自独立地为单键或2-10价有机基团;
 γ 各自独立地为1-9的整数;
 γ' 各自独立地为1-9的整数;
 R^a 在每次出现时各自独立地为 $-Z^1-\text{SiR}_{p_1}^{71}\text{R}_{q_1}^{72}\text{R}_{r_1}^{73}$;
 Z^1 在每次出现时各自独立地为0或二价有机基团;
 R^{71} 在每次出现时各自独立地为具有与 R^a 相同定义的 $R^{a'}$;
 R^{72} 在每次出现时各自独立地为OH或可水解基团;
 R^{73} 在每次出现时各自独立地为H或低级烷基;
 p_1 在每次出现时各自独立地为0-3的整数;
 q_1 在每次出现时各自独立地为0-3的整数;
 r_1 在每次出现时各自独立地为0-3的整数;
 在式(C1)和(C2)中,至少一个 q_1 为1-3的整数;
 并且在 R^a 中,经由 Z^1 基团直接连接的Si原子的数量 ≤ 5 ;
 R^b 在每次出现时各自独立地为OH或可水解基团;
 R^c 在每次出现时各自独立地为H或低级烷基;
 k_1 在每次出现时各自独立地为1-3的整数;
 l_1 在每次出现时各自独立地为0-2的整数;
 m_1 在每次出现时各自独立地为0-2的整数;
 并且在具有下标 γ 的括号中的各单元中, $(k_1+l_1+m_1)=3$;
 X^9 各自独立地为单键或2-10价有机基团;
 δ 各自独立地为1-9的整数;
 δ' 各自独立地为1-9的整数;
 R^d 在每次出现时各自独立地为 $-Z^2-\text{CR}_{p_2}^{81}\text{R}_{q_2}^{82}\text{R}_{r_2}^{83}$;
 Z^2 在每次出现时各自独立地为0或二价有机基团;
 R^{81} 在每次出现时各自独立地为 $R^{d'}$;
 $R^{d'}$ 具有与 R^d 相同的定义;
 在 R^d 中,经由 Z^2 基团直接连接的C原子的数量 ≤ 5 ;
 R^{82} 在每次出现时各自独立地为 $-\text{Y}-\text{SiR}^{85n_2}\text{R}_{3-n_2}^{86}$;
 Y 在每次出现时各自独立地为二价有机基团;

R^{85} 在每次出现时各自独立地为OH或可水解基团；
 R^{86} 在每次出现时各自独立地为H或低级烷基；
 n_2 按每个单元 $(-Y-SiR^{85}_{n_2}R^{86}_{3-n_2})$ 独立地为1-3的整数；
 在式 (D1) 和 (D2) 中，至少一个 n_2 为1-3的整数；
 R^{83} 在每次出现时各自独立地为H或低级烷基基团；
 p_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
 q_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
 r_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
 R^e 在每次出现时各自独立地为 $-Y-SiR^{85}_{n_2}R^{86}_{n_2}$ ；
 R_f 在每次出现时各自独立地为H或低级烷基；
 k_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
 l_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；并且
 m_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
 在式 (D1) 和 (D2) 中，至少一个 q_2 为2或3，或者至少一个 l_2 为2或3。

10. 根据权利要求1至9任一项所述的组合物，其中 R_f 为具有1-16个碳原子的全氟烷基基团。

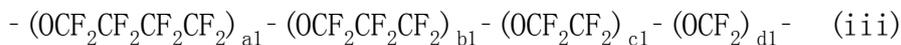
11. 根据权利要求1至10任一项所述的组合物，其中PFPE为下式 (i) 至 (iv) 任意者的基团：



其中 b_1 为1-200的整数；

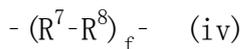


其中 b_1 为1-200的整数；



其中 a_1 和 b_1 各自独立地为0或1-30的整数， c_1 和 d_1 各自独立地为1-200的整数，并且具有下标 a_1 、 b_1 、 c_1 或 d_1 的括号中的相应重复单元的出现顺序在式中不受限制；

或者



其中 R^7 为 OCF_2 或 OC_2F_4 ，

R^8 为选自 OC_2F_4 、 OC_3F_6 和 OC_4F_8 的基团；并且

f 为2-100的整数。

12. 根据权利要求1至11任一项所述的组合物，其中 X^5 、 X^7 和 X^9 各自独立地为二价有机基团， β 、 γ 和 δ 为1，并且 β' 、 γ' 和 δ' 为1。

13. 根据权利要求1至12任一项所述的组合物，其中 X^5 、 X^7 和 X^9 各自独立地为二价有机基团， β 、 γ 和 δ 为1，并且 β' 、 γ' 和 δ' 为1。

14. 根据权利要求1至13任一项所述的组合物，其中 X^5 、 X^7 和 X^9 各自独立地为 $-(R^{31})_p-$ 、 $(X^a)_q-$ ，

其中：

R^{31} 各自独立地为单键， $-(CH_2)_s-$ ，或者邻、间或对亚苯基基团，其中 s' 为1-20的整数；

X^a 为 $-(X^b)_1-$ ，其中

1'为1-10的整数；

X^b在每次出现时各自独立地选自-O-, -S-, 邻、间或对亚苯基, -C(O)O-, -Si(R³³)₂-, -(Si(R³³)₂)_m-, -Si(R³³)₂- (其中m'为1-100的整数), -CONR³⁴-, -O-CONR³⁴-, -NR³⁴-和-(CH₂)_n-, (其中n'为1-20的整数)；

R³³在每次出现时各自独立地为苯基、C₁₋₆-烷基或C₁₋₆-烷氧基；

R³⁴在每次出现时各自独立地为H、苯基或C₁₋₆-烷基；

R³¹和X^a可被一个或多个选自F、C₁₋₃-烷基和C₁₋₃-氟代烷基的取代基取代；

p'为0、1或2；

q'为0或1；

并且p'和q'的至少一个为1，

并且具有下标p'或q'的括号中的重复单元的顺序不受限制。

15. 根据权利要求1至14任一项所述的组合物，其中X⁵、X⁷和X⁹各自独立地选自：

-CH₂O(CH₂)₂-，

-CH₂O(CH₂)₃-，

-CH₂O(CH₂)₆-，

-CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O Si(CH₃)₂(CH₂)₂-，

-CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O Si(CH₃)₂O Si(CH₃)₂(CH₂)₂-，

-CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂Si(CH₃)₂(CH₂)₂-，

-CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₃Si(CH₃)₂(CH₂)₂-，

-CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₁₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂-，

-CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂-，

-CH₂OCF₂CHFOCF₂-，

-CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂-，

-CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂CF₂-，

-CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂-，

-CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂CF₂-，

-CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂-，

-CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂-，

-CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂-，

-CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂CF₂-，

-CH₂OCH₂CHFCF₂OCF₂-，

-CH₂OCH₂CHFCF₂OCF₂CF₂-，

-CH₂OCH₂CHFCF₂OCF₂CF₂CF₂-，

-CH₂OCH₂CHFCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂-，

-CH₂OCH₂CHFCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂-，

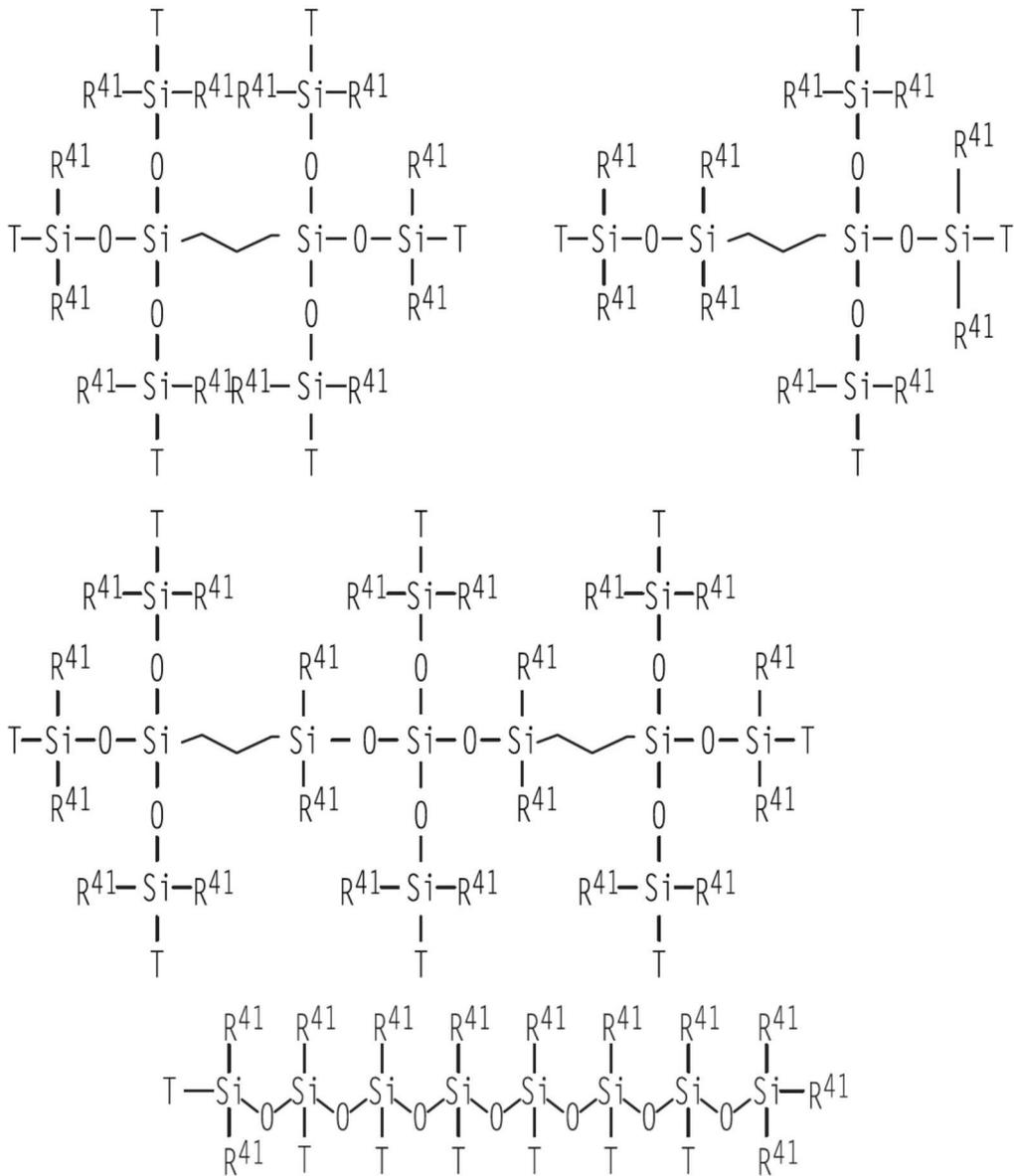
-CH₂OCH₂CHFCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂CF₂-

-CH₂OCH₂(CH₂)₇CH₂Si(OCH₃)₂O Si(OCH₃)₂(CH₂)₂Si(OCH₃)₂O Si(OCH₃)₂(CH₂)₂-，

-CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₂O Si(OCH₃)₂(CH₂)₃-，

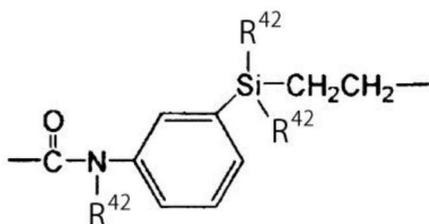
-CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃)₂O Si(OCH₂CH₃)₂(CH₂)₃-，

- CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₂OSi(OCH₃)₂(CH₂)₂⁻,
- CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃)₂OSi(OCH₂CH₃)₂(CH₂)₂⁻,
- (CH₂)₂⁻,
- (CH₂)₃⁻,
- (CH₂)₄⁻,
- (CH₂)₅⁻,
- (CH₂)₆⁻,
- (CH₂)₂-Si(CH₃)₂-(CH₂)₂⁻
- CONH-(CH₂)⁻,
- CONH-(CH₂)₂⁻,
- CONH-(CH₂)₃⁻,
- CON(CH₃)-(CH₂)₃⁻,
- CON(Ph)-(CH₂)₃⁻,其中Ph为苯基基团,
- CONH-(CH₂)₆⁻,
- CON(CH₃)-(CH₂)₆⁻,
- CON(Ph)-(CH₂)₆⁻,其中Ph为苯基基团,
- CONH-(CH₂)₂NH(CH₂)₃⁻,
- CONH-(CH₂)₆NH(CH₂)₃⁻,
- CH₂O-CONH-(CH₂)₃⁻,
- CH₂O-CONH-(CH₂)₆⁻,
- S-(CH₂)₃⁻,
- (CH₂)₂S(CH₂)₃⁻,
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂(CH₂)₂⁻,
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₂(CH₂)₂⁻,
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂Si(CH₃)₂(CH₂)₂⁻,
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₃Si(CH₃)₂(CH₂)₂⁻,
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₁₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂⁻,
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂⁻
- C(O)O-(CH₂)₃⁻,
- C(O)O-(CH₂)₆⁻,
- CH₂-O-(CH₂)₃-Si(CH₃)₂-(CH₂)₂-Si(CH₃)₂-(CH₂)₂⁻,
- CH₂-O-(CH₂)₃-Si(CH₃)₂-(CH₂)₂-Si(CH₃)₂-CH(CH₃)⁻,
- CH₂-O-(CH₂)₃-Si(CH₃)₂-(CH₂)₂-Si(CH₃)₂-(CH₂)₃⁻,
- CH₂-O-(CH₂)₃-Si(CH₃)₂-(CH₂)₂-Si(CH₃)₂-CH(CH₃)-CH₂⁻,
- OCH₂⁻,
- O(CH₂)₃⁻,
- OCFHCF₂⁻,



其中在各基团中,T的至少一个为附接到式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1)和(D2)中的PFPE的以下基团:

- $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2^-$,
- $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3^-$,
- $\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3^-$,
- $(\text{CH}_2)_2^-$,
- $(\text{CH}_2)_3^-$,
- $(\text{CH}_2)_4^-$,
- $\text{CONH}-(\text{CH}_2)-$,
- $\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2^-$,
- $\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3^-$,
- $\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3^-$,
- $\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_3^-$ 其中Ph为苯基,以及



其余的T的至少一个为附接到式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1)和(D2)中的碳原子或Si原子的 $-(CH_2)_n-$ (其中n为2-6的整数),并且如果存在,则其余的T各自独立地为甲基、苯基、 C_{1-6} -烷氧基、或自由基清除剂基团或紫外线吸收基团,

R^{41} 各自独立地为H、苯基、 C_{1-6} -烷氧基或 C_{1-6} -烷基,并且

R^{42} 各自独立地为H、 C_{1-6} -烷基或 C_{1-6} -烷氧基。

21. 制品,其包含基材和设置在基材的表面上的表面处理层,其中所述表面处理层根据权利要求1-20任一项所述的组合物形成。

22. 根据权利要求21所述的制品,其中所述基材选自玻璃、蓝宝石玻璃、树脂、金属、陶瓷、半导体、纤维、毛皮、皮革、木材、陶器或石头。

23. 形成制品的方法,其包括将根据权利要求1-20任一项所述的组合物施加到基材的表面以形成涂覆层。

24. 根据权利要求23所述的方法,其包括在形成涂覆层之后用水处理涂覆层。

25. 根据权利要求24所述的方法,其包括在干燥气氛下加热涂层。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中用水处理涂覆层和加热涂层通过将涂层暴露于过热水蒸气来进行。

表面处理组合物

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2020年7月2日提交的题为“表面处理组合物”的美国临时专利申请63/047,495的优先权和权益,其公开内容以引用的方式整体并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于处理表面的组合物。特别地,本发明涉及包含如下的用于处理表面的组合物:(i) 包含氟官能团和有机基官能团的杂化硅氧烷低聚物,以及(ii) 含全氟(聚)醚基团的硅烷。

背景技术

[0004] 呈现疏水和/或疏油性质的涂层(涂料,涂覆物,coating)对于保护暴露于各种条件(包括环境条件)的表面是有意义的。呈现疏水或疏油性质的涂层分别呈现相对大的水接触角或油接触角,以赋予涂有此类材料的制品表面滚落(滑离,roll-off)性质、耐候性和耐久性。

[0005] 通常,如果水接触角或油接触角分别大于 90° ,则表面被认为是疏水或疏油的。疏水表面的例子是聚四氟乙烯(TeflonTM)表面。聚四氟乙烯表面上的水接触角可以达到约 115° 。水接触角大于或油接触角大于 130° 的表面分别被认为是“超疏水的”或“超疏油的”。超疏水或超疏油涂层显示出“自清洁”性质,其中与表面接触的污垢或者孢子、细菌或其它微生物无法粘附到涂层,并且容易被水冲走。此外,此类涂层的极端拒水性给予表面防污、防冰和/或防腐蚀性质。

[0006] 滚落角是被测表面相对于水平面的足以使液滴从该表面离开的最小可能倾角。水滴的滚落角和滞后(hysteresis)指示水滴在表面上的稳定性;这两个参数的值越低,水滴的稳定性越低,且因此水滴越容易从表面滚落。

[0007] 典型地,超疏水和/或超疏油表面是通过改变表面化学和/或通过经由表面纹理化来增加表面粗糙度以增加真实或有效表面积或这两种方法的组合而形成的。表面纹理化可能是麻烦且昂贵的。此外,其对于大型和复杂的制品可能难以实现。还已经通过多层技术产生超疏水表面,所述多层技术涉及形成第一层表面粗糙度,接着用氟化表面改性剂进行化学处理。超疏水和/或超疏油表面可以通过用超疏水和/或超疏油涂层、层或膜涂覆制品表面由化学方法形成。用超疏水/超疏油涂层涂覆表面是将任意表面转化为超疏水/超疏油表面的非常有效的手段。然而,大多数此类超疏水/超疏油涂层诟病于对表面的粘附差,缺乏机械坚固性,并且易于产生划痕(擦伤,scratches)。

发明内容

[0008] 以下呈现了本公开内容的概述以提供一些方面的基本理解。该概述既不意图确认关键或者关键性要素,也不意图定义实施方案或权利要求的任何限制。此外,该概述可提供可在本公开内容的其它部分中更详细地描述的一些方面的简化综述。

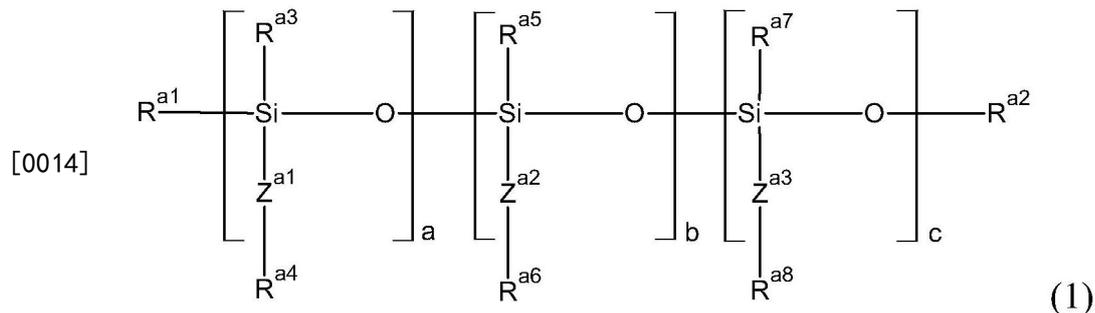
[0009] 提供表面处理组合物,其包含:(i)杂化硅氧烷低聚物,其包含用氟官能团官能化的硅氧烷单元和用有机基官能团官能化的硅氧烷单元,以及(ii)含全氟(聚)醚的硅烷。所述表面处理组合物可提供可呈现疏水和/或疏油性质的涂层。所述涂层可粘附到多种材料,使得该涂层可用于保护多种制品和基底。

[0010] 在另一个方面中,提供制品,其包含基材和设置在基材的表面的表面处理层,其中所述表面处理层由所述组合物形成。

[0011] 在又一个方面中,提供形成制品的方法,其包括将所述组合物施加到基材的表面以形成涂覆层(涂层,coating layer)。

[0012] 在一个方面中,提供组合物,其包含:

[0013] (i)由式(1)表示的化合物和/或该化合物的部分水解缩合物:



[0015] 其中 $\text{R}^{\text{a}1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}3}$ 、 $\text{R}^{\text{a}5}$ 和 $\text{R}^{\text{a}7}$ 各自独立地选自烷氧基、烷氧基羰基、卤素、烷基、芳烷基或芳族基团,条件是 $\text{R}^{\text{a}1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}3}$ 、 $\text{R}^{\text{a}5}$ 和/或 $\text{R}^{\text{a}7}$ 的至少一个为烷氧基、烷氧基羰基或卤素基团;

[0016] $\text{R}^{\text{a}2}$ 选自氢、烷基、芳烷基或芳族基团;

[0017] $\text{R}^{\text{a}4}$ 由式 $\text{C}_z\text{H}_y\text{F}_x$ 表示,其中 z 为1-20且 $x+y$ 为 $2z+1$,其中 x 为1或更大。

[0018] $\text{R}^{\text{a}6}$ 和 $\text{R}^{\text{a}8}$ 各自独立地选自烷氧基、烷氧基羰基、卤素、烷基、芳烷基、芳族基团、环氧基、胺;

[0019] $\text{Z}^{\text{a}1}$ 、 $\text{Z}^{\text{a}2}$ 和 $\text{Z}^{\text{a}3}$ 各自独立地选自任选含有杂原子的具有1-20个碳原子的有机连接基团,条件是当 $\text{R}^{\text{a}6}$ 或 $\text{R}^{\text{a}8}$ 为烷氧基、烷氧基羰基或卤素时,则 $\text{Z}^{\text{a}2}$ 或 $\text{Z}^{\text{a}3}$ 分别不能为O、N或S;

[0020] a 、 b 和 c 各自独立地为0至约100, $a+b+c$ 大于0, a 大于0,且 $b+c$ 大于0;以及

[0021] (ii)式(2)和/或式(3)的含全氟(聚)醚基团的硅烷:

[0022] $[\text{A}]_{b1}\text{Q}^2[\text{B}]_{b2}$ 式(2)

[0023] $[\text{B}]_{b2}\text{Q}^2[\text{A}]\text{Q}^2[\text{B}]_{b2}$ 式(3)

[0024] 其中, Q^2 为具有 $(b1+b2)$ 价的连接基团,

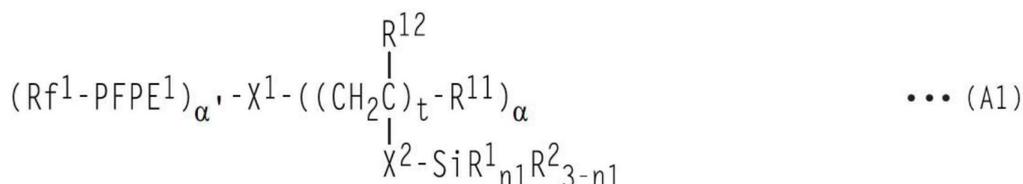
[0025] A 为由 $\text{R}^{\text{f}3}\text{-O-R}^{\text{f}2}$ -或 $\text{-R}^{\text{f}3}\text{-O-R}^{\text{f}2}$ -表示的基团,其中 $\text{R}^{\text{f}2}$ 为聚(氧基氟代亚烷基)链,且 $\text{R}^{\text{f}3}$ 为全氟烷基或全氟亚烷基,

[0026] B 为具有一个 $\text{-R}^{\text{f}2}\text{-}(\text{SiR}^{\text{f}2}_r\text{-X}^2_{3-r})$ 且不含氟原子的一价基团,其中 $\text{R}^{\text{f}2}$ 为有机基团,优选具有2至10个碳原子的烃基,其任选在碳-碳原子之间或在与键接有Si的侧相反的末端处具有醚氧原子或任选在碳-碳原子之间具有 -NH- , R^2 各自独立地为氢原子或具有1至6个碳原子的一价烃基,所述烃基任选地含有取代基, X^2 各自独立地为羟基或可水解基团,且 r 为0至2的整数,

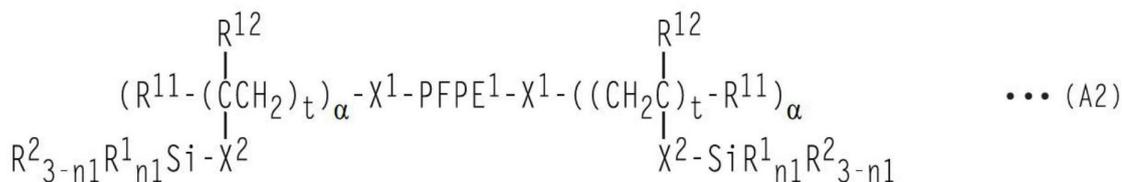
[0027] Q^2 和 B 不含环状硅氧烷结构,

[0028] $b1$ 为1至3的整数,

- [0029] b2为1至9的整数,并且
- [0030] 在其中b1为2或更大的情形中,b1个A可相同或不同,并且
- [0031] b2个B可相同或不同。
- [0032] 在一个实施方案中,式(2)和/或式(3)中的 R^{f2} 为由 $-(C_aF_{2a}O)_n-$ 表示的基团,其中a为1至6的整数,n为2或更大的整数,且 $-C_aF_{2a}O-$ 单元可相同或不同。
- [0033] 在一个实施方案中,式(2)和/或式(3)中的 R^{f2} 为由基团 $-(CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{n1}-$
 $(CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{n2}-$ $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{n3}-$ $(CF_2CF_2CF_2O)_{n4}-$ $(CF(CF_3)CF_2O)_{n5}-$ $(CF_2CF_2O)_{n6}-$
 $(CF_2O)_{n7}-$ 表示的基团,其中n1、n2、n3、n4、n5、n6和n7各自独立地为0或更大的整数,n1、n2、n3、n4、n5、n6和n7之和为2或更大,并且重复单元可以嵌段、交替或无规的形式存在。
- [0034] 在一个实施方案中,式(1)中的 R^f 为由基团 $-C_6F_{13}$ 表示的基团。
- [0035] 在一个实施方案中,所述式(1)化合物和该化合物的部分水解缩合物的数均分子量优选为至少300,更优选至少500,更优选至少1000。
- [0036] 在一个实施方案中,所述式(1)化合物和该化合物的部分水解缩合物的数均分子量优选为至多10000,更优选至多5000,更优选至多3000。
- [0037] 在一个实施方案中,所述由式(1)表示的化合物和该化合物的部分水解缩合物的含量为组合物总重量的10质量%或更少,优选5质量%或更少。
- [0038] 在一个实施方案中,所述由式(1)表示的化合物和该化合物的部分水解缩合物的含量为总的组合物的0.01质量%或更多,优选0.1质量%或更多。
- [0039] 在一个实施方案中,式2至少为选自(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1)和(D2)的化合物:



[0040]



[0041] $(Rf^1-PFPE^1)_{\beta'}-X^5-(SiR^1_{n1}R^2_{3-n1})_\beta \dots (B1)$

[0042] $(R^2_{3-n1}R^1_{n1}Si)_\beta-X^5-PFPE^1-X^5-(SiR^1_{n1}R^2_{3-n1})_\beta \dots (B2)$

[0043] $(Rf^1-PFPE^1)_\gamma-X^7-(SiR^a_{k1}R^b_{11}-R^c_{m1})_\gamma \dots (C1)$

[0044] $(R^c_{m1}R^b_{11}R^a_{k1}Si)_\gamma-X^7-PFPE^1-X^7-(SiR^a_{k1}R^b_{11}R^c_{m1})_\gamma \dots (C2)$

[0045] $(Rf^1-PFPE^1)_\delta-X^9-(CR^d_{k2}R^e_{12}R^f_{m2})_\delta \dots (D1)$

[0046] $(R^f_{m2}R^e_{12}R^d_{k2}C)_\delta-X^9-PFPE^1-X-(CR^d_{k2}R^e_{12}R^f_{m2})_\delta \dots (D2)$

[0047] 其中:

[0048] PFPE在每次出现时各自独立地为下式的基团:

[0049] $-(OC4F8)_a-(OC3F6)_b-(OC2F4)_c-(OCF2)_d-$

[0050] 其中a、b、c和d各自独立地为0-200的整数且 $(a+b+c+d) \geq 1$,并且具有下标a-d的括

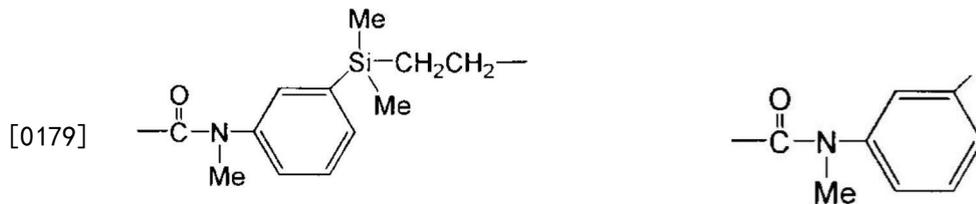
号中的重复单元的顺序不受限制；

- [0051] R^f在每次出现时各自独立地为任选被F取代的C1-16-烷基；
- [0052] R¹在每次出现时各自独立地为OH或可水解基团；
- [0053] R²在每次出现时各自独立地为H或C1-22-烷基；
- [0054] R¹¹在每次出现时各自独立地为H或卤素；
- [0055] R¹²在每次出现时各自独立地为H或低级烷基；
- [0056] n₁按每个单元(-SiR¹_n1R²_{3-n₁})独立地为0-3的整数；
- [0057] 在式(A1)、(A2)、(B1)和(B2)中,至少一个n₁为1-3的整数；
- [0058] X¹各自独立地为单键或2-10价有机基团；
- [0059] X²在每次出现时各自独立地为单键或二价有机基团；
- [0060] t在每次出现时各自独立地为1-10的整数；
- [0061] α各自独立地为1-9的整数；
- [0062] α'各自独立地为1-9的整数；
- [0063] X⁵各自独立地为单键或2-10价有机基团；
- [0064] β各自独立地为1-9的整数；
- [0065] β'各自独立地为1-9的整数；
- [0066] X⁷各自独立地为单键或2-10价有机基团；
- [0067] γ各自独立地为1-9的整数；
- [0068] γ'各自独立地为1-9的整数；
- [0069] R^a在每次出现时各自独立地为-Z¹-SiR⁷¹_{p1}R⁷²_{q1}R⁷³_{r1}；
- [0070] Z¹在每次出现时各自独立地为0或二价有机基团；
- [0071] R⁷¹在每次出现时各自独立地为具有与R^a相同定义的R^{a'}；
- [0072] R⁷²在每次出现时各自独立地为OH或可水解基团；
- [0073] R⁷³在每次出现时各自独立地为H或低级烷基；
- [0074] p₁在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0075] q₁在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0076] r₁在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0077] 在式(C1)和(C2)中,至少一个q₁为1-3的整数；
- [0078] 并且在R^a中,经由Z¹基团直接连接的Si原子的数量≤5；
- [0079] R^b在每次出现时各自独立地为OH或可水解基团；
- [0080] R^c在每次出现时各自独立地为H或低级烷基；
- [0081] k₁在每次出现时各自独立地为1-3的整数；
- [0082] l₁在每次出现时各自独立地为0-2的整数；
- [0083] 在每次出现时各自独立地为0-2的整数；
- [0084] 并且在具有下标γ的括号中的各单元中,(k₁+l₁+m₁)=3；
- [0085] X⁹各自独立地为单键或2-10价有机基团；
- [0086] δ各自独立地为1-9的整数；
- [0087] δ'各自独立地为1-9的整数；
- [0088] R^d在每次出现时各自独立地为-Z²-CR⁸¹_{p2}R⁸²_{q2}R⁸³_{r2}；

- [0089] Z^2 在每次出现时各自独立地为0或二价有机基团；
- [0090] R^{81} 在每次出现时各自独立地为 Rd' ；
- [0091] $R^{d'}$ 具有与 R^d 相同的定义；
- [0092] 在 R^d 中,经由 Z^2 基团直接连接的C原子的数量 ≤ 5 ；
- [0093] R^{82} 在每次出现时各自独立地为 $-Y-SiR^{85n_2}R^{86}_{3-n_2}$ ；
- [0094] Y在每次出现时各自独立地为二价有机基团；
- [0095] R^{85} 在每次出现时各自独立地为OH或可水解基团；
- [0096] R^{86} 在每次出现时各自独立地为H或低级烷基；
- [0097] n_2 按每个单元 $(-Y-SiR^{85}_{n_2}R^{86}_{3-n_2})$ 独立地为1-3的整数；
- [0098] 在式(D1)和(D2)中,至少一个 n_2 为1-3的整数；
- [0099] R^{83} 在每次出现时各自独立地为H或低级烷基基团；
- [0100] p_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0101] q_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0102] r_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0103] R^e 在每次出现时各自独立地为 $-Y-SiR^{85}_{n_2}R^{86}_{n_2}$ ；
- [0104] R_f 在每次出现时各自独立地为H或低级烷基；
- [0105] k_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0106] l_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；并且
- [0107] m_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0108] 在式(D1)和(D2)中,至少一个 q_2 为2或3,或者至少一个 l_2 为2或3。
- [0109] 根据权利要求1至9任一项所述的组合物,其中 R_f 为具有1-16个碳原子的全氟烷基基团。
- [0110] 在一个实施方案中,PFPE为下式(i)至(iv)任意者的基团：
- [0111] $-(OCF_2CF_2CF_2)_{b_1}$ (i)
- [0112] 其中 b_1 为1-200的整数；
- [0113] $-(OCF(CF_3)CF_2)_{b_1}$ (ii)
- [0114] 其中 b_1 为1-200的整数；
- [0115] $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{a_1}-(OCF_2CF_2CF_2)_{b_1}-(OCF_2CF_2)_{c_1}-(OCF_2)_{d_1}$ (iii)
- [0116] 其中 a_1 和 b_1 各自独立地为0或1-30的整数, c_1 和 d_1 各自独立地为1-200的整数,并且具有下标 a_1 、 b_1 、 c_1 或 d_1 的括号中的相应重复单元的出现顺序在式中不受限制；
- [0117] 或者
- [0118] $-(R^7-R^8)_f$ (iv)
- [0119] 其中 R^7 为 OCF_2 或 OC_2F_4 ，
- [0120] R^8 为选自 OC_2F_4 、 OC_3F_6 和 OC_4F_8 的基团；并且
- [0121] f 为2-100的整数。
- [0122] 在一个实施方案中, X^5 、 X^7 和 X^9 各自独立地为二价有机基团, β 、 γ 和 δ 为1,并且 β' 、 γ' 和 δ' 为1。
- [0123] 在一个实施方案中, X^5 、 X^7 和 X^9 各自独立地为二价有机基团, β 、 γ 和 δ 为1,并且 β' 、 γ' 和 δ' 为1。

- [0124] 在一个实施方案中, X^5 、 X^7 和 X^9 各自独立地为 $-(R^{31})_p-$ 、 $-(X^a)_q-$,
- [0125] 其中:
- [0126] R^{31} 各自独立地为单键, $-(CH_2)_s-$, 或者邻、间或对亚苯基基团, 其中 s' 为1-20的整数;
- [0127] X^a 为 $-(X^b)_1-$, 其中
- [0128] $1'$ 为1-10的整数;
- [0129] X^b 在每次出现时各自独立地选自 $-O-$, $-S-$, 邻、间或对亚苯基, $-C(O)O-$, $-Si(R^{33})_2-$, $-(Si(R^{33})_2O)_m-$, $-Si(R^{33})_2-$ (其中 m' 为1-100的整数), $-CONR^{34}-$, $-O-CONR^{34}-$, $-NR^{34}-$ 和 $-(CH_2)_n-$ (其中 n' 为1-20的整数);
- [0130] R^{33} 在每次出现时各自独立地为苯基、 C_{1-6} -烷基或 C_{1-6} -烷氧基;
- [0131] R^{34} 在每次出现时各自独立地为H、苯基或 C_{1-6} -烷基;
- [0132] R^{31} 和 X^a 可被一个或多个选自F、 C_{1-3} -烷基和 C_{1-3} -氟代烷基的取代基取代;
- [0133] p' 为0、1或2;
- [0134] q' 为0或1;
- [0135] 并且 p' 和 q' 的至少一个为1,
- [0136] 并且具有下标 p' 或 q' 的括号中的重复单元的顺序不受限制。
- [0137] 在一个实施方案中, X^5 、 X^7 和 X^9 各自独立地选自:
- [0138] $-CH_2O(CH_2)_2-$,
- [0139] $-CH_2O(CH_2)_3-$,
- [0140] $-CH_2O(CH_2)_6-$,
- [0141] $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2-$,
- [0142] $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2-$,
- [0143] $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$,
- [0144] $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_3Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$,
- [0145] $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_{10}Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$,
- [0146] $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_{20}Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$,
- [0147] $-CH_2OCF_2CHFOCF_2-$,
- [0148] $-CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2-$,
- [0149] $-CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2CF_2-$,
- [0150] $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF_2-$,
- [0151] $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2-$,
- [0152] $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-$,
- [0153] $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2-$,
- [0154] $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2-$,
- [0155] $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2CF_2-$,
- [0156] $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF_2-$,
- [0157] $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF_2CF_2-$,
- [0158] $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF_2CF_2CF_2-$,
- [0159] $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2-$,

- [0160] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$,
 [0161] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$
 [0162] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$,
 [0163] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_3-$,
 [0164] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3-$,
 [0165] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$,
 [0166] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$,
 [0167] $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)-$, $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_3-$ (其中Ph为苯基基团), $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-$, $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_6-$, $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_6-$ (其中Ph为苯基基团), $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-$, $-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3-$,
 [0168] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CONH}-$
 [0169] $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$,
 [0170] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$,
 [0171] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$,
 [0172] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{10}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$,
 [0173] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{20}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$,
 [0174] $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_6-$,
 [0175] $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$,
 [0176] $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$,
 [0177] $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-$,
 [0178] $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{OCFHCF}_2-$,



和

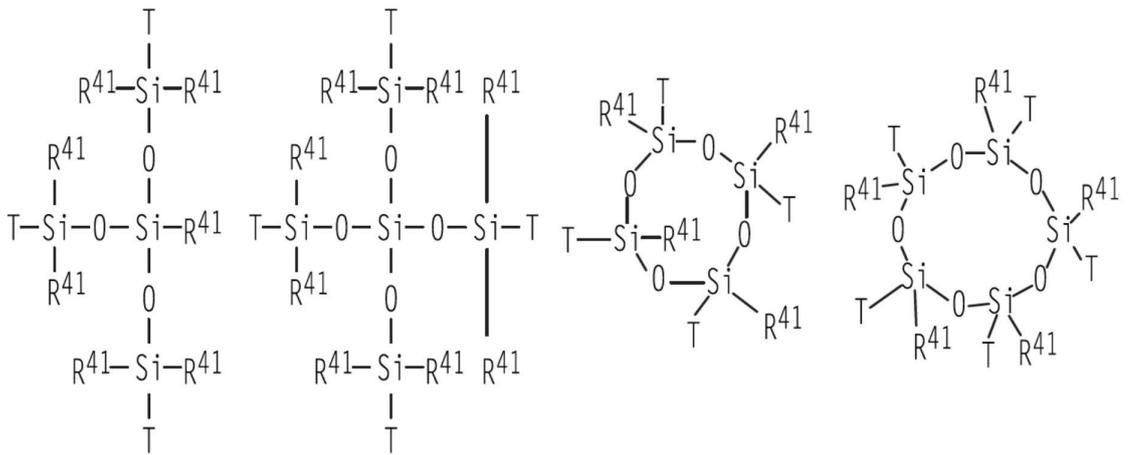
[0180] 在一个实施方案中,根据权利要求1至15任一项所述的组合物,其中k1为3,并且在R^a中,q1为3。

[0181] 在一个实施方案中,12为3,并且n2为3。

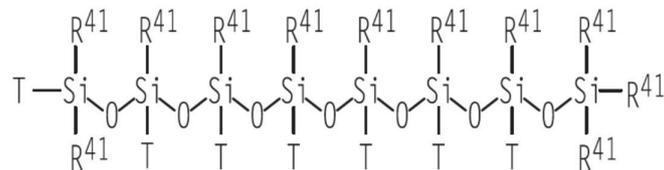
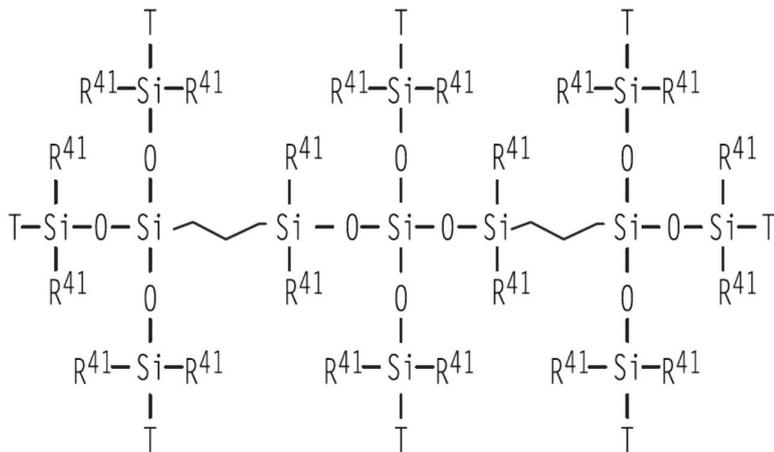
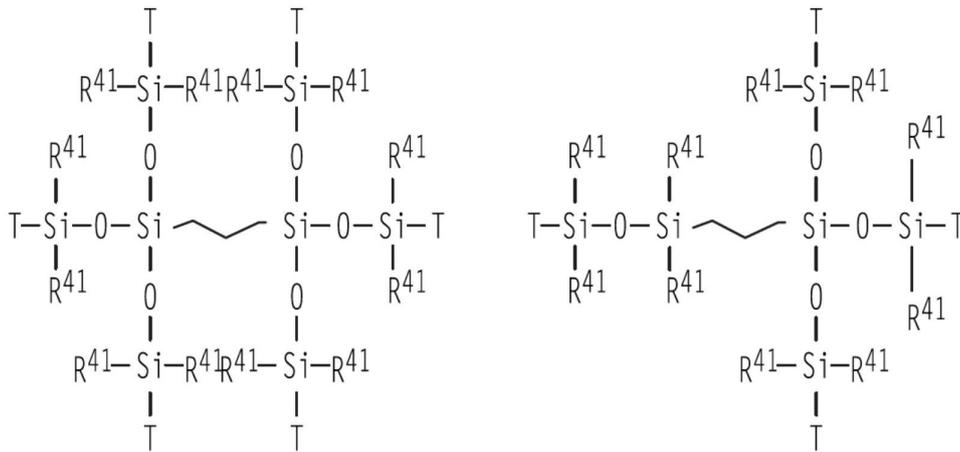
[0182] 在一个实施方案中,Y为C₁₋₆-亚烷基, $-(\text{CH}_2)_{g'}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{h'}$ (其中g'为0-6的整数,并且h'为0-6的整数),或者-亚苯基- $(\text{CH}_2)_{i'}$ (其中i'为0-6的整数)。

[0183] 在一个实施方案中,X⁵、X⁷和X⁹各自独立地为3-10价有机基团。

[0184] 在一个实施方案中,X⁷和X⁹各自独立地选自:



[0185]



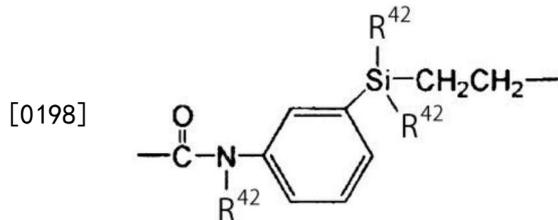
[0186] 其中在各基团中,T的至少一个为附接到式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1)和(D2)中的PFPE的以下基团:

[0187] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$,

[0188] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$,

[0189] $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$,

- [0190] $-(\text{CH}_2)_2-$,
 [0191] $-(\text{CH}_2)_3-$,
 [0192] $-(\text{CH}_2)_4-$,
 [0193] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)-$,
 [0194] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2-$,
 [0195] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$,
 [0196] $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$,
 [0197] $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_3-$, 其中Ph为苯基, 以及



[0199] 其余的T的至少一个为附接到式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1)和(D2)中的碳原子或Si原子的 $-(\text{CH}_2)_n-$ (其中n为2-6的整数), 并且如果存在, 则其余的T各自独立地为甲基、苯基、 C_{1-6} -烷氧基、或自由基清除剂基团或紫外线吸收基团,

[0200] R^{41} 各自独立地为H、苯基、 C_{1-6} -烷氧基或 C_{1-6} -烷基, 并且

[0201] R^{42} 各自独立地为H、 C_{1-6} -烷基或 C_{1-6} -烷氧基。

[0202] 在另一个方面中, 提供制品, 其包含基材和设置在基材的表面上的表面处理层, 其中所述表面处理层由根据前述实施方案任意者的组合物形成。

[0203] 在一个实施方案中, 所述基材选自玻璃、蓝宝石玻璃、树脂、金属、陶瓷、半导体、纤维、毛皮、皮革、木材、陶器或石头。

[0204] 在又一个方面中, 提供形成制品的方法, 其包括将根据前述实施方案任意者的组合物施加到基材的表面以形成涂覆层。

[0205] 在一个实施方案中, 所述方法包括在形成涂覆层之后用水处理涂覆层。

[0206] 在一个实施方案中, 所述方法包括在干燥气氛下加热涂层。

[0207] 在一个实施方案中, 用水处理涂覆层和加热涂层通过将涂层暴露于过热水蒸气来进行。

[0208] 以下描述和附图公开了多个说明性方面。一些改进和新的方面可被明确地确认, 而其它的可从所述描述和附图明晰。

附图说明

[0209] 附图说明多种系统、设备、装置和相关方法, 其中相同的参考符号始终是指相同的部分, 并且其中:

[0210] 图1为杂化低聚物的非限制性实例。

具体实施方式

[0211] 现在将介绍示例性实施方案, 其实例在附图中说明。将理解, 可利用其它实施方案并且可进行结构和功能变化。此外, 各种实施方案的特征可被组合或改变。因此, 以下描述

仅是作为举例说明而呈现的并且决不应限制可对所举例说明的实施方案进行的各种替代和改动。在本公开内容中,众多具体细节提供主题公开内容的透彻理解。应理解,本公开内容的方面可用未必包括本文中描述的所有方面的其它实施方案等实践。

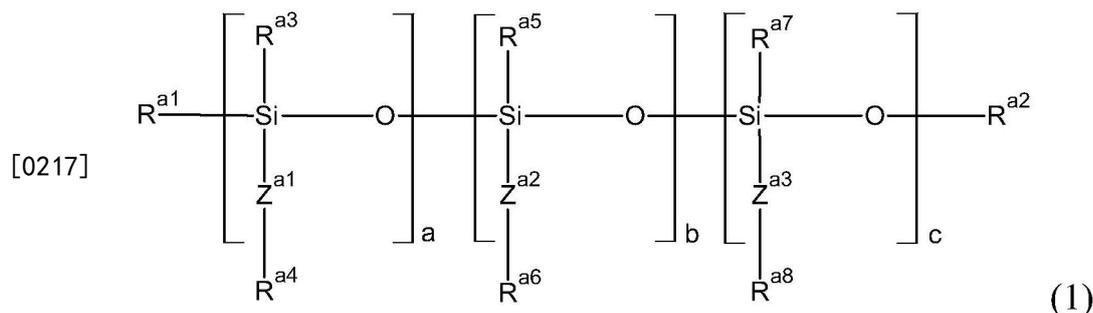
[0212] 如本文中使用的,措辞“实例”和“示例性(的)”意指例子、或举例说明。措辞“实例”或“示例性(的)”不表示关键或优选的方面或实施方案。措辞“或”意图是包容性的而不是排他性的,除非上下文另有说明。作为一个实例,短语“A采用B或C”包括任何包容性排列(例如,A采用B;A采用C;或A采用B和C)。作为另一件事,冠词“一个”和“一种”通常意图意指“一个(种)或多个(种)”,除非上下文另有说明。

[0213] 本文中公开了用于处理表面的组合物,其包含:(i)包含氟官能团和有机基官能团的杂化硅氧烷低聚物,以及(ii)含全氟(聚)醚基团的硅烷。所述组合物可向涂有该表面处理组合物的基底赋予耐水性、耐油性和其它性质。

[0214] 杂化硅氧烷低聚物

[0215] 所述杂化硅氧烷低聚物是包含氟官能团和反应性和/或非反应性官能团的硅氧烷官能低聚物。反应性官能团允许低聚物水解和缩合以在表面上形成涂层。此外,硅氧烷低聚物的氟官能团和其它官能团向涂覆后的表面提供额外的性质,例如疏水和/或疏油性质、防污等。

[0216] 在一个实施方案中,所述杂化硅氧烷低聚物为式(1)的化合物:



[0218] 其中 R^{a1} 、 R^{a3} 、 R^{a5} 和 R^{a7} 各自独立地选自羟基、烷氧基、烷氧基羰基、卤素、烷基、芳烷基或芳族基团,条件是 R^{a1} 、 R^{a3} 、 R^{a5} 和/或 R^{a7} 的至少一个为烷氧基、烷氧基羰基或卤素基团;

[0219] R^{a2} 选自氢、烷基、芳烷基或芳族基团;

[0220] R^{a4} 由式 $C_zH_yF_x$ 表示,其中 z 为1-20且 $x+y$ 为 $2z+1$,其中 x 为1或更大;

[0221] R^{a6} 和 R^{a8} 各自独立地选自烷氧基、烷氧基羰基、卤素、烷基、芳烷基、芳族基团、环氧基、胺;

[0222] Z^{a1} 、 Z^{a2} 和 Z^{a3} 各自独立地选自任选含有杂原子的具有1-20个碳原子的有机连接基团,条件是当 R^{a6} 或 R^{a8} 为烷氧基、烷氧基羰基或卤素时,则 Z^{a2} 或 Z^{a3} 分别不能为O、N或S;

[0223] a 、 b 和 c 各自独立地为0至约100, $a+b+c$ 大于0, a 大于0,且 $b+c$ 大于0。

[0224] 烷氧基基团可选自基团 $-OR^{a9}$,其中 R^{a9} 为C1-C10烷基、C2-C8烷基或C4-C6烷基。在一个实施方案中,烷氧基基团为 $-OCH_3$ 。

[0225] 烷氧基羰基基团可选自下式的基团: $-O-C(O)-OR^{a10}$,其中 R^{a10} 为C1-C10烷基、C2-C8烷基或C4-C6烷基。在一个实施方案中,烷氧基羰基基团为 $-O-C(O)-OCH_3$ 。

[0226] 卤素基团可选自Br、Cl、F或I。在一个实施方案中,当 R^{a1} 、 R^{a3} 、 R^{a5} 、 R^{a7} 、 R^{a6} 或 R^{a8} 的至少一个为卤素时,该卤素为F。

[0227] 烷基基团可选自线型、支化或环状烷基基团。在一个实施方案中,烷基基团选自C1-C20烷基、C2-C16烷基、C3-C10烷基或C4-C6烷基。在一个实施方案中,烷基基团选自C4-C20环烷基、C5-C16环烷基或C6-C10环烷基。在实施方案中,烷基基团选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。

[0228] 醇基团可选自-OH或-R^{a11}OH,其中R^{a11}为C1-C10烷基基团。

[0229] 芳族基团可选自一个氢原子已从其除去的芳族烃。芳族基团可具有一个或多个芳族环,所述芳族环可稠合,或者通过单键或其它基团连接。在实施方案中,芳族基团可选自C6-C30芳族、C6-C20芳族、甚至C6-C10芳族。芳族基团的具体和非限制性实例包括但不限于甲苯基、二甲苯基、苯基和萘基。

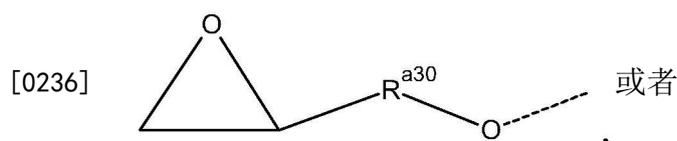
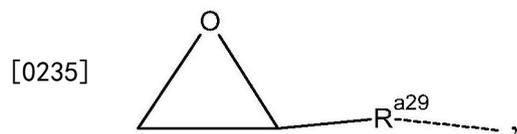
[0230] R^{a4}由式C_zH_yF_x表示,其中z为1-20且x+y为2z+1,其中x为1或更大。在一个实施方案中,z为1至约20,约2至约10,或者约4至约6。在一个实施方案中,当y为0时,氟官能团为式C_zF_{2z+1}的全氟化脂族基团。在一个实施方案中,氟官能团选自-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇、-C₄F₉、-C₅F₁₁、或-C₆F₁₃。

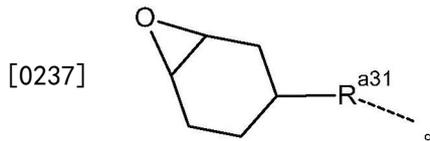
[0231] R^{a6}和R^{a8}各自独立地选自烷氧基、烷氧基羰基、卤素、烷基、芳烷基、芳族基团、环氧基、胺。烷氧基、烷氧基羰基、卤素、烷基和芳族基团可选自如本文先前描述的任何此类基团。

[0232] 在一个实施方案中,R^{a6}和R^{a8}可选自胺。胺可被H、烷基基团、环烷基基团或芳族基团取代。胺也可选自多胺基团。在一个实施方案中,胺基团选自-NR₂^{a12}、-(NR^{a13})_h-NR^{a14}R^{a15}、-NR^{a16}-C(X¹)-NR₂^{a17}、-R^{a18}-N(R^{a19})-R^{a20}、-R^{a21}-NR₂^{a22}、-R^{a23}-(N(R^{a24}))_i-R^{a25}-N₂^{a26}、或者其两种或更多种的组合,其中R^{a12}、R^{a13}、R^{a14}、R^{a15}、R^{a16}、R^{a17}、R^{a19}、R^{a22}、R^{a24}和R^{a26}各自独立地选自氢、C1-C20烷基、C6-C20环烷基、或C6-C20芳族基团,R^{a18}、R^{a20}、R^{a21}、R^{a23}和R^{a25}各自独立地选自二价C1-C20烷基、C6-C20环烷基、或C6-C20芳族基团,X¹为O或S,h为1至约10,并且i为1至约10。在实施方案中,胺选自-NH₂、-N(CH₃)₂、-NH-C(O)-NH₂、-NH-C(S)-NH₂、-(NH(C₂H₄))₂NH₂、或者其两种或更多种的组合。

[0233] 在一个实施方案中,R⁶和R⁸可选自含硫醇(-SH)的基团。含硫醇的基团的实例包括但不限于-SH、-SR^{a27}、-S-C(O)-R^{a28}、或者其两种或更多种的组合,其中R²⁷和R²⁸各自独立地选自C1-C10烷基、C6-C20环烷基、和C6-C20芳族基团。

[0234] 在一个实施方案中,R⁶和R⁸可选自环氧官能团。环氧官能团可选自-R^{a29}-环氧基;或者-R^{a30}-O-R^{a31}-环氧基,其中R^{a29}、R^{a30}和R^{a31}独立地选自二价C1-C20烷基、C6-C20环烷基或C6-C20芳族基团,R^{a29}和R^{a31}也可或可为环结构以形成C5-C20环烷基环氧基。





[0238] 图1显示了本技术范围内的杂化低聚物的一些非限制性实例。

[0239] 提供杂化低聚物,使得氟基团(R^{a4})对有机基官能团(R^{a6} 和/或 R^{a8})的摩尔比为约1:9至约9:1,约1:7至约7:1,约1:5至约5:1;约1:3至约3:1,约1:2至约2:1,或者约1:1。在一个实施方案中,氟基团对有机基官能团的摩尔比为约1:1至约4:1,约1.5:1至约3:1,或者约2:1至约2.5:1。

[0240] 在一个实施方案中,杂化硅氧烷(及其部分水解缩合物)的数均分子量优选为至少300,更优选至少500,更优选至少1000。在一个实施方案中,杂化硅氧烷化合物(1)(和该化合物的部分水解缩合物)的数均分子量为至多10000、至多5000或至多3000。在实施方案中,所述数均分子量为约300至约10000,约500至约7500,约1000至约5000,或约2000至约3000。如本文中使用的,“数均分子量”是通过GPC(凝胶渗透色谱法)分析测量的。

[0241] 杂化硅氧烷低聚物通常通过使氟硅烷与适当的反应性和/或非反应性官能硅烷在溶剂和催化剂的存在下反应而制备。硅烷可在约20°C至约60°C的温度下反应。反应后,可除去任何水或挥发物以获得杂化硅氧烷低聚物产物。在一个实施方案中,杂化硅氧烷低聚物可通过硅烷($R^{a4}-Z^1$) $Si(OR^{a3})_2(OR^{a1})$ 与硅烷($R^{a6}-Z^2$) $Si(OR^{a5})_{3-n}(OR^{a2})_n$ 和/或($R^{a8}-Z^3$) $Si(OR^{a7})_2(OR^{a2})$ 的反应而制备,其中 R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{a3} 、 R^{a4} 、 R^{a5} 、 R^{a6} 、 R^{a7} 、 R^{a8} 、 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 如上所述。各硅烷可以所需的摩尔比提供(满足上述a、b和c)。溶剂可针对特定目的或预期应用所需的进行选择。在实施方案中,溶剂可为醇(例如,C1-C10醇)或氟取代的醇。在一个实施方案中,溶剂选自甲醇或三氟乙醇。

[0242] 催化剂可针对特定目的或预期应用所需的进行选择。合适的溶剂的实例包括但不限于盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、氢氟酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、草酸、丙二酸、磺酸、邻苯二甲酸、富马酸、柠檬酸、马来酸、甲基丙二酸、己二酸、对甲苯磺酸、氨溶液、或者其两种或更多种的组合。

[0243] 从反应混合物除去水和挥发物以获得杂化硅氧烷低聚物产物。可使用任何合适的试剂(例如,但不限于碳酸钙、碳酸氢钠、无水硫酸钠等)从混合物除去水。可使用本领域已知的任何合适的方法从混合物除去挥发物。在一个实施方案中,挥发物在压力下(即,在减压下)和/或在升高的温度下除去。温度可基于反应混合物中采用的溶剂或其它有机材料按需要选择。

[0244] 交联度可基于如通过 ^{29}Si NMR评估的“T”单元的比率进行评估。应领会的是, T^0 、 T^1 、 T^2 和 T^3 单元的比率指示体系中的交联度(即,产物中水解和缩合的程度)。这可通过包括催化剂剂量和/或反应时间在内的反应条件来改变或控制。通常,交联度以及 T^0 、 T^1 、 T^2 和 T^3 单元的比率可针对特定目的或预期应用或涂层应用所需的进行选择。

[0245] 含全氟(聚)醚基团的硅烷

[0246] 表面处理组合物包含含全氟(聚)醚基团的硅烷。所述含全氟(聚)醚基团的硅烷可为式(2)和/或(3)的化合物:

[0247] $[A]_{b1}Q^2[B]_{b2}$ 式(2)和/或

[0248] $[B]_{b2}Q^2[A]Q^2[B]_{b2}$ 式(3)

[0249] 其中, Q^2 为具有 (b1+b2) 价的连接基团,

[0250] A 为由 $R^{f3}-O-R^{f2}$ - 或 $-R^{f3}-O-R^{f2}$ - 表示的基团, 其中 R^{f2} 为聚(氧基氟代亚烷基)链, 且 R^{f3} 为全氟烷基或全氟亚烷基,

[0251] B 为具有一个 $-R^{12}-(SiR_r^2-X_{3-r}^2)$ 且不含氟原子的一价基团, 其中 R^{12} 为有机基团, 优选具有 2 至 10 个碳原子的烃基, 其任选在碳-碳原子之间或在与键接有 Si 的侧相反的末端处具有醚氧原子或任选在碳-碳原子之间具有 $-NH-$, R^2 各自独立地为氢原子或具有 1 至 6 个碳原子的一价烃基, 所述烃基任选地含有取代基, X^2 各自独立地为羟基或可水解基团, 且 r 为 0 至 2 的整数,

[0252] Q^2 和 B 不含环状硅氧烷结构,

[0253] b1 为 1 至 3 的整数,

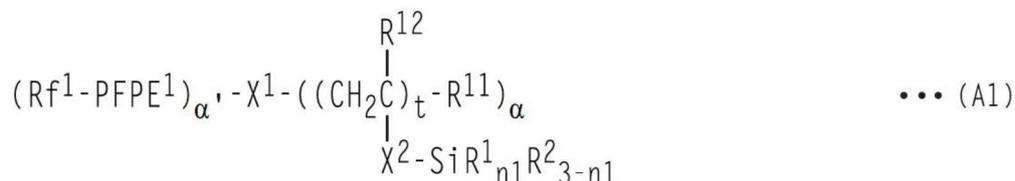
[0254] b2 为 1 至 9 的整数, 并且

[0255] 在其中 b1 为 2 或更大的情形中, b1 个 A 可相同或不同, 并且

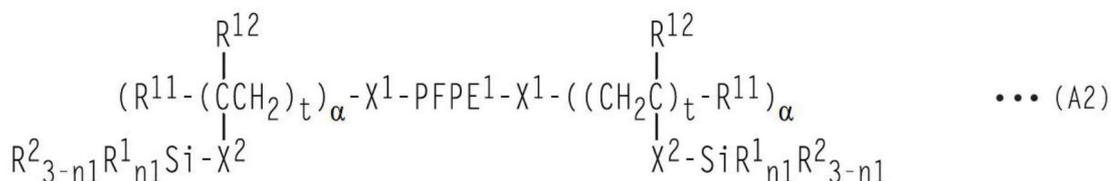
[0256] b2 个 B 可相同或不同。

[0257] 在一个实施方案中, 式 (2) 和/或式 (3) 中的 R^{f2} 为由 $-(C_{ai}F_{2ai}O)_n-$ 表示的基团, 其中 ai 为 1 至 6 的整数, n 为 2 或更大的整数, 且 $-C_aF_{2a}O-$ 单元可相同或不同。在实施方案中, 式 (2) 和/或式 (3) 中的 R^{f2} 为由基团 $-(CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{n1}-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{n2}-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{n3}-(CF_2CF_2CF_2O)_{n4}-(CF(CF_3)CF_2O)_{n5}-(CF_2CF_2O)_{n6}-(CF_2O)_{n7}$ - 表示的基团, 其中 n1、n2、n3、n4、n5、n6 和 n7 各自独立地为 0 或更大的整数, n1、n2、n3、n4、n5、n6 和 n7 之和为 2 或更大, 并且重复单元可以嵌段、交替或无规的形式存在。

[0258] 在一个实施方案中, 所述含全氟(聚)醚基团的硅烷化合物可为如美国公布 2019/0031828 中显示和描述的式 (A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1) 和 (D2) 任意者的化合物, 其以引用的方式整体并入本文。式 (2) 的化合物可选自如下化合物, 其选自 (A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1) 和 (D2):



[0259]



[0260] $(Rf^1-PFPE^1)_{\beta'}-X^5-(SiR_{n1}^1R_{3-n1}^2)_\beta \dots (B1)$

[0261] $(R_{3-n1}^2R_{n1}^1Si)_\beta-X^5-PFPE^1-X^5-(SiR_{n1}^1R_{3-n1}^2)_\beta \dots (B2)$

[0262] $(Rf^1-PFPE^1)_{\gamma'}-X^7-(SiR_{k1}^aR_{11}^bR_{m1}^c)_\gamma \dots (C1)$

[0263] $(R_{m1}^cR_{11}^bR_{k1}^aSi)_\gamma-X^7-PFPE^1-X^7-(SiR_{k1}^aR_{11}^bR_{m1}^c)_\gamma \dots (C2)$

[0264] $(Rf^1-PFPE^1)_{\delta'}-X^9-(CR_{k2}^dR_{12}^eR_{m2}^f)_\delta \dots (D1)$

[0265] $(R_{m2}^fRe_{12}^dR_{k2}^c)_6-X^9-PFPE^1-X-(CR_{k2}^dR_{12}^eR_{m2}^f)_6 \dots (D2)$

[0266] 在上述式中, PFPE 各自独立地为 $-(OC_4F_8)_{a1}-(OC_3F_6)_{b1}-(OC_2F_4)_{c1}-(OCF_2)_{d1}$ -, 并且对

应于全氟(聚)醚基团。本文中,a、b、c和d各自独立地为0或者1或更大的整数。a1、b1、c1和d1之和为1或更大。优选地,a1、b1、c1和d1各自独立地为0或更大且200或更小的整数,例如1或更大且200或更小,更优选地各自独立地为0或更高且100或更小。a1、b1、c1和d1之和优选为5或更大,更优选10或更大,例如10或更大且100或更小。具有下标a1、b1、c1或d1的括号中的相应重复单元的出现顺序在式中不受限制。在这些重复单元中,—(OC₄F₈)—基团可为—(OCF₂CF₂CF₂CF₂)—、—(OCF(CF₃)CF₂CF₂)—、—(OCF₂CF(CF₃)CF₂)—、—(OCF₂CF₂CF(CF₃))—、—(OC(CF₃)₂CF₂)—、—(OCF₂C(CF₃)₂)—、—(OCF(CF₃)CF(CF₃))—、—(OCF(C₂F₅)CF₂)—和—(OCF₂CF(C₂F₅))—的任意者,优选—(OCF₂CF₂CF₂CF₂)—。—(OC₃F₆)—基团可为—(OCF₂CF₂CF₂)—、—(OCF(CF₃)CF₂)—和—(OCF₂CF(CF₃))—的任意者,优选—(OCF₂CF₂CF₂)—。—(OC₂F₄)—基团可为—(OCF₂CF₂)—和—(OCF(CF₃))—的任意者,优选—(OCF₂CF₂)—。

[0267] 在一个实施方案中,PFPE为—(OC₃F₆)_{b1}—,其中b为1或更大且200或更小的整数,优选5或更大且200或更小,更优选10或更大且200或更小;或者—(OCF(CF₃)CF₂)_{b1}—,其中b1为1或更大且200或更小的整数,优选5或更大且200或更小,更优选10或更大且200或更小;更优选—(OCF₂CF₂CF₂)_{b1}—,其中b1为1或更大且200或更小的整数,更优选5或更大且200或更小,更优选10或更大且200或更小。

[0268] 在另一个实施方案中,PFPE为—(OC₄F₈)_{a1}—(OC₃F₆)_{b1}—(OC₂F₄)_{c1}—(OCF₂)_{d1}—,其中a1和b1各自独立地为0或更大且30或更小的整数,c1和d1各自独立地为1或更大且200或更小的整数,优选5或更大且200或更小,更优选10或更大且200或更小,并且具有下标a、b、c或d的括号中的相应重复单元的出现顺序在式中不受限制;优选—(OCF₂CF₂CF₂CF₂)_{a1}—(OCF₂CF₂CF₂)_{b1}—(OCF₂CF₂)_{c1}—(OCF₂)_{d1}—。在一个实施方案中,PFPE可为—(OC₂F₄)_{c1}—(OCF₂)_{d1}—,其中c和d各自独立地为1或更大且200或更小的整数,优选5或更大且200或更小,更优选10或更大且200或更小,并且具有下标c或d的括号中的相应重复单元的出现顺序在式中不受限制。

[0269] 在又一个实施方案中,PFPE为基团—(R⁷-R⁸)_f—。在该式中,R¹为OCF₂或OC₂F₄,优选OC₂F₄。即,优选PFPE为基团—(OC₂F₄-R⁸)_f—。在该式中,R⁸为选自如下的基团:OC₂F₄、OC₃F₆和OC₄F₈、或者独立地选自这些基团的2或3个基团的组合。独立地选自OC₂F₄、OC₃F₆和OC₄F₈的2或3个基团的组合的实例包括但不限于,例如—OC₂F₄OC₃F₆—、—OC₂F₄OC₄F₈—、—OC₃F₆OC₂F₄—、—OC₃F₆OC₃F₆—、—OC₃F₆OC₄F₈—、—OC₄F₈OC₄F₈—、—OC₄F₈OC₃F₆—、—OC₄F₈OC₂F₄—、—OC₂F₄OC₂F₄OC₃F₆—、—OC₂F₄OC₄F₄OC₄F₈—、—OC₂F₄OC₃F₆OC₂F₄—、—OC₂F₄OC₃F₆OC₃F₆—、—OC₂F₄OC₄F₈OC₂F₄—、—OC₃F₆OC₂F₄OC₃F₆—、—OC₃F₆OC₃F₆OCF₄—、—OC₄F₈OC₂F₄OC₂F₄—等。f为2-100的整数,优选2-50的整数。在上述式中,OC₂F₄、OC₃F₆和OC₄F₈可为直链或支化的,优选直链的。在该实施方案中,PFPE优选为—(OC₂F₄-OC₃F₆)_f—或—(OC₂F₄-OC₄F₈)_f—。

[0270] 在所述式中,Rf是可被一个或多个氟原子取代的具有1-16个碳原子的烷基基团。

[0271] 可被一个或多个氟原子取代的具有1-16个碳原子的烷基中的“具有1-16个碳原子的烷基”可为直链或支化的,并且优选为具有1-6个碳原子、特别是1-3个碳原子的直链或支化的烷基,更优选具有1-3个碳原子的直链烷基。

[0272] Rf优选为被一个或多个氟原子取代的具有1-16个碳原子的烷基,更优选CF₂H—

C₁₋₁₅氟代亚烷基,更优选具有1-16个碳原子的全氟烷基。

[0273] 具有1-16个碳原子的全氟烷基可为直链或支化的,并且优选具有1-6个碳原子、特别是1-3个碳原子的直链或支化的全氟烷基,更优选具有1-3个碳原子的直链全氟烷基,特别是—CF₃、—CF₂CF₃或—CF₂CF₂CF₃。

[0274] 在所述式中,R¹在每次出现时各自独立地为羟基基团或可水解基团。

[0275] 在所述式中,R²在每次出现时各自独立地为氢原子或具有1-22个碳原子的烷基,优选具有1-4个碳原子的烷基。

[0276] 如本文中使用的“可水解基团”表示能够通过水解反应从化合物骨架中除去的基团。可水解基团的实例包括—OR、—OCOR、—O—N—CR₂、—NR₂、—NHR、卤素(其中R为具有1-4个碳原子的取代或未取代的烷基),优选—OR(即烷氧基)。R的实例包括未取代的烷基,例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基;以及取代的烷基例如氯甲基。这些中,优选烷基,特别是未取代的烷基,更优选甲基或乙基。羟基可为但不特别限于由可水解基团的水解产生的基团。

[0277] 在所述式中,R¹¹在每次出现时各自独立地为氢原子或卤素原子。卤素原子优选为碘原子、氯原子、氟原子,更优选为氟原子。

[0278] 在所述式中,R¹²在每次出现时各自独立地为氢原子或低级烷基。低级烷基优选为具有1-20个碳原子的烷基,更优选具有1-6个碳原子的烷基,例如甲基、乙基、丙基等。

[0279] 在所述式中,n₁按每个单元(—SiR¹_{n₁}R²_{3-n₁})独立地为0-3的整数,优选0-2,更优选0。在所述式中,所有的n₁不同时为0。换句话说,至少一个R¹存在于所述式中。

[0280] 在所述式中,X¹各自独立地为单键或2-10价有机基团。在式(A1)和(A2)的化合物中,X¹被认为是连接在全氟聚醚部分(即,Rf-PFPE部分或-PFPE-部分)和硅烷部分(即,具有下标a的括号中的基团)之间的连接体,所述全氟聚醚部分主要提供拒水性、表面滑动性质等,所述硅烷部分提供结合到基材的能力。因此,X¹可为任何有机基团,只要式(A1)和(A2)的化合物可以稳定地存在。

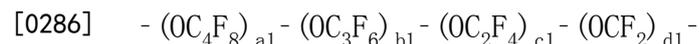
[0281] 在所述式中,a为1-9的整数,且a'为1-9的整数。a和a'可取决于X¹基团的价数而变化。在式(A1)中,a和a'之和为X¹的价数。例如,当X¹为10价有机基团时,a和a'之和为10,例如,a为9且a'为1,a为5且a'为5,或者a为1且a'为9。当X¹为二价有机基团时,a和a'为1。在式(A2)中,a为通过从X¹的价数减去1而获得的值。

[0282] X¹优选为2-7价、更优选2-4价、更优选二价有机基团。

[0283] 在一个实施方案中,X¹为2-4价有机基团,a为1-3,且a'为1。

[0284] 在(A1)、(A2)、(B1)、(C1)、(C2)、(D1)和(D2)的实施方案中,

[0285] PFPE在每次出现时各自独立地为下式的基团:



[0287] 其中a₁、b₁、c₁和d₁各自独立地为0-200的整数且(a₁+b₁+c₁+d₁) ≥ 1,并且具有下标a₁-d₁的括号中的重复单元的顺序不受限制;

[0288] R^f在每次出现时各自独立地为任选被F取代的C1-16-烷基;

[0289] R¹在每次出现时各自独立地为OH或可水解基团;

[0290] R²在每次出现时各自独立地为H或C1-22-烷基;

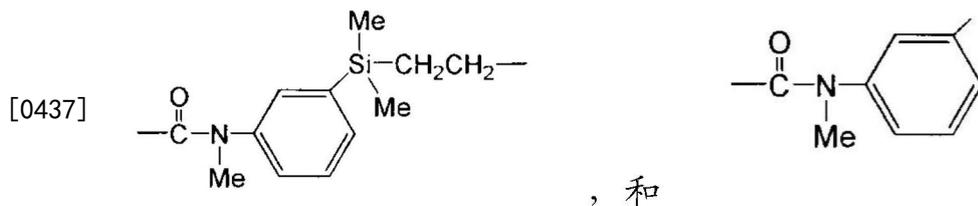
[0291] R¹¹在每次出现时各自独立地为H或卤素;

- [0292] R^{12} 在每次出现时各自独立地为H或低级烷基；
- [0293] n_1 按每个单元 $(-\text{SiR}_n^1\text{R}_{3-n_1}^2)$ 独立地为0-3的整数；
- [0294] 在式(A1)、(A2)、(B1)和(B2)中,至少一个 n_1 为1-3的整数；
- [0295] X^1 各自独立地为单键或2-10价有机基团；
- [0296] X^2 在每次出现时各自独立地为单键或二价有机基团；
- [0297] t 在每次出现时各自独立地为1-10的整数；
- [0298] α 各自独立地为1-9的整数；
- [0299] α' 各自独立地为1-9的整数；
- [0300] X^5 各自独立地为单键或2-10价有机基团；
- [0301] β 各自独立地为1-9的整数；
- [0302] β' 各自独立地为1-9的整数；
- [0303] X^7 各自独立地为单键或2-10价有机基团；
- [0304] γ 各自独立地为1-9的整数；
- [0305] γ' 各自独立地为1-9的整数；
- [0306] R^a 在每次出现时各自独立地为 $-Z^1-\text{SiR}_{p_1}^{71}\text{R}_{q_1}^{72}\text{R}_{r_1}^{73}$ ；
- [0307] Z^1 在每次出现时各自独立地为0或二价有机基团；
- [0308] R^{71} 在每次出现时各自独立地为具有与 R^a 相同定义的 $R^{a'}$ ；
- [0309] R^{72} 在每次出现时各自独立地为OH或可水解基团；
- [0310] R^{73} 在每次出现时各自独立地为H或低级烷基；
- [0311] p_1 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0312] q_1 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0313] r_1 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0314] 在式(C1)和(C2)中,至少一个 q_1 为1-3的整数；
- [0315] 并且在 R^a 中,经由 Z^1 基团直接连接的Si原子的数量 ≤ 5 ；
- [0316] R^b 在每次出现时各自独立地为OH或可水解基团；
- [0317] R^c 在每次出现时各自独立地为H或低级烷基；
- [0318] k_1 在每次出现时各自独立地为1-3的整数；
- [0319] l_1 在每次出现时各自独立地为0-2的整数；
- [0320] m_1 在每次出现时各自独立地为0-2的整数；
- [0321] 并且在具有下标 γ 的括号中的各单元中, $(k_1+l_1+m_1) = 3$ ；
- [0322] X^9 各自独立地为单键或2-10价有机基团；
- [0323] δ 各自独立地为1-9的整数；
- [0324] δ' 各自独立地为1-9的整数；
- [0325] R^d 在每次出现时各自独立地为 $-Z^2-\text{CR}_{p_2}^{81}\text{R}_{q_2}^{82}\text{R}_{r_2}^{83}$ ；
- [0326] Z^2 在每次出现时各自独立地为0或二价有机基团；
- [0327] R^{81} 在每次出现时各自独立地为 $R^{d'}$ ；
- [0328] $R^{d'}$ 具有与 R^d 相同的定义；
- [0329] 在 R^d 中,经由 Z^2 基团直接连接的C原子的数量 ≤ 5 ；
- [0330] R^{82} 在每次出现时各自独立地为 $-\text{Y}-\text{SiR}_{n_2}^{85}\text{R}_{3-n_2}^{86}$ ；

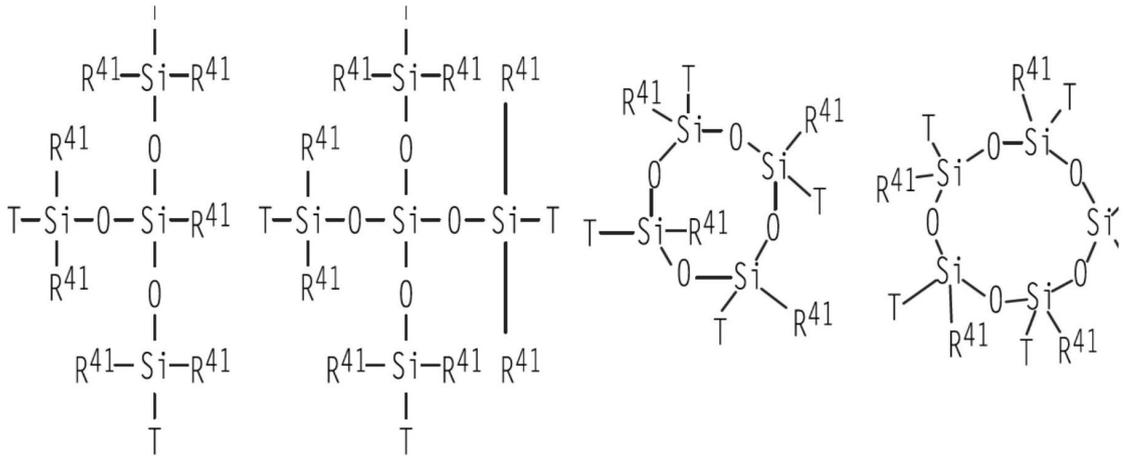
- [0331] Y在每次出现时各自独立地为二价有机基团；
- [0332] R^{85} 在每次出现时各自独立地为OH或可水解基团；
- [0333] R^{86} 在每次出现时各自独立地为H或低级烷基；
- [0334] n_2 按每个单元 $(-Y-SiR^{85}_{n_2}R^{86}_{3-n_2})$ 独立地为1-3的整数；
- [0335] 在式(D1)和(D2)中,至少一个 n_2 为1-3的整数；
- [0336] R^{83} 在每次出现时各自独立地为H或低级烷基基团；
- [0337] p_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0338] q_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0339] r_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0340] R^e 在每次出现时各自独立地为 $-Y-SiR^{85}_{n_2}R^{86}_{n_2}$ ；
- [0341] R^f 在每次出现时各自独立地为H或低级烷基；
- [0342] k_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0343] l_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；并且
- [0344] m_2 在每次出现时各自独立地为0-3的整数；
- [0345] 在式(D1)和(D2)中,至少一个 q_2 为2或3,或者至少一个 l_2 为2或3。
- [0346] 在一个实施方案中,PFPE为下式(i)至(iv)任意者的基团：
- [0347] $-(OCF_2CF_2CF_2)_{b1}$ (i)
- [0348] 其中b为1-200的整数；
- [0349] $-(OCF(CF_3)CF_2)_{b1}$ (ii)
- [0350] 其中b为1-200的整数；
- [0351] $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{a1}-(OCF_2CF_2CF_2)_{b1}-(OCF_2CF_2)_{c1}-(OCF_2)_{d1}$ (iii)
- [0352] 其中 a_1 和 b_1 各自独立地为0或1-30的整数, c_1 和 d_1 各自独立地为1-200的整数,并且具有下标 a_1 、 b_1 、 c_1 或 d_1 的括号中的相应重复单元的出现顺序在式中不受限制；
- [0353] 或者
- [0354] $-(R^7-R^8)_f$ (iv)
- [0355] 其中 R^7 为 OCF_2 或 OC_2F_4 ，
- [0356] R^8 为选自 OC_2F_4 、 OC_3F_6 和 OC_4F_8 的基团；并且
- [0357] f 为2-100的整数。
- [0358] 在一个实施方案中, X^5 、 X^7 和 X^9 各自独立地为二价有机基团, β 、 γ 和 δ 为1,并且 β' 、 γ' 和 δ' 为1。
- [0359] 在一个实施方案中, X^5 、 X^7 和 X^9 各自独立地为 $-(R^{31})_p$ 、 $-(X^a)_q$ 、
- [0360] 其中：
- [0361] R^{31} 各自独立地为单键、 $-(CH_2)_s$ 、(其中 s' 为1-20的整数)或者邻、间或对亚苯基基团；
- [0362] X^a 为 $-(X^b)_1$ 、其中
- [0363] $1'$ 为1-10的整数；
- [0364] X^b 在每次出现时各自独立地选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、邻、间或对亚苯基、 $-C(O)O-$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ 、 $-(Si(R^{33})_2O)_m$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ (其中 m' 为1-100的整数)、 $-CONR^{34}$ 、 $-O-CONR^{34}$ 、 $-NR^{34}$ 和 $-(CH_2)_n$ 、(其中 n' 为1-20的整数)；

- [0365] R^{33} 在每次出现时各自独立地为苯基、 C_{1-6} -烷基或 C_{1-6} -烷氧基；
- [0366] R^{34} 在每次出现时各自独立地为H、苯基或 C_{1-6} -烷基；
- [0367] R^{31} 和 X^a 可被一个或多个选自F、 C_{1-3} -烷基和 C_{1-3} -氟代烷基的取代基取代。
- [0368] p' 为0、1或2；
- [0369] q' 为0或1；
- [0370] 并且 p' 和 q' 的至少一个为1，
- [0371] 并且具有下标 p' 或 q' 的括号中的重复单元的顺序不受限制。
- [0372] 在一个实施方案中， X^5 、 X^7 和 X^9 各自独立地选自：
- [0373] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ ，
- [0374] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ ，
- [0375] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6-$ ，
- [0376] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ ，
- [0377] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ ，
- [0378] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ ，
- [0379] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ ，
- [0380] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{10}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ ，
- [0381] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{20}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ ，
- [0382] $-\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2-$ ，
- [0383] $-\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CF}_2-$ ，
- [0384] $-\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ，
- [0385] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ ，
- [0386] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ ，
- [0387] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ，
- [0388] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ ，
- [0389] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ ，
- [0390] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ，
- [0391] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2-$ ，
- [0392] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ ，
- [0393] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ，
- [0394] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ ，
- [0395] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ ，
- [0396] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ，
- [0397] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ ，
- [0398] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_3-$ ，
- [0399] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3-$ ，
- [0400] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ ，
- [0401] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ ，
- [0402] $-(\text{CH}_2)_2-$ ，
- [0403] $-(\text{CH}_2)_3-$ ，

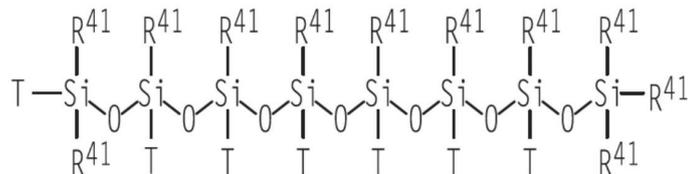
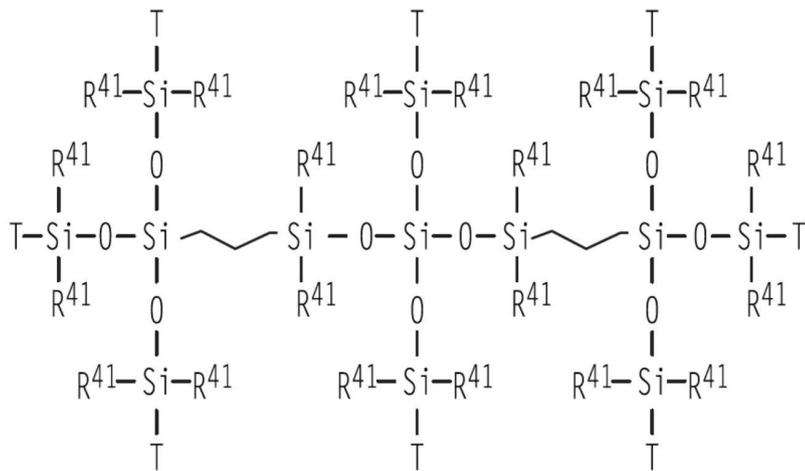
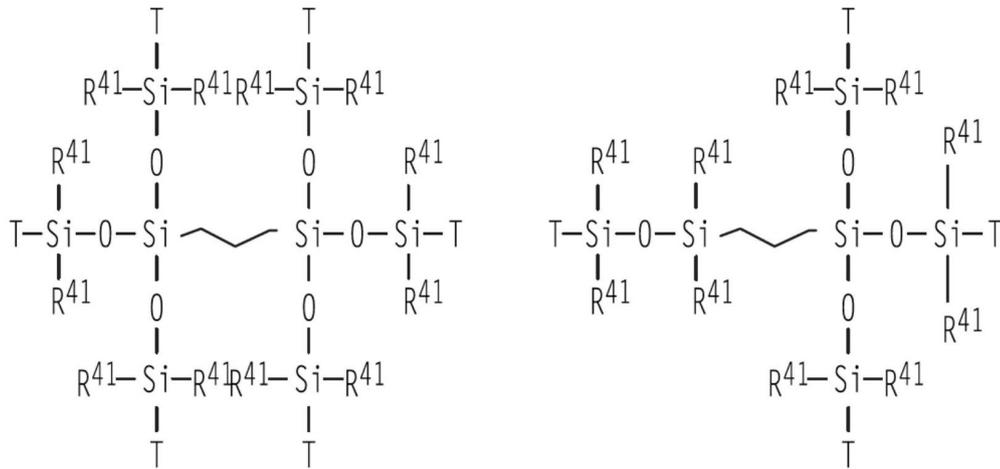
- [0404] $-(\text{CH}_2)_4-$,
 [0405] $-(\text{CH}_2)_5-$,
 [0406] $-(\text{CH}_2)_6-$,
 [0407] $-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
 [0408] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)-$,
 [0409] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2-$,
 [0410] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$,
 [0411] $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$,
 [0412] $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_3-$, 其中Ph为苯基基团,
 [0413] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-$,
 [0414] $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_6-$,
 [0415] $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_6-$, 其中Ph为苯基基团,
 [0416] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$,
 [0417] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$,
 [0418] $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$,
 [0419] $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-$,
 [0420] $-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-$,
 [0421] $-(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3-$,
 [0422] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$,
 [0423] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$,
 [0424] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$,
 [0425] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$,
 [0426] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{10}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$,
 [0427] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{20}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$
 [0428] $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$,
 [0429] $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_6-$,
 [0430] $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$,
 [0431] $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$,
 [0432] $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-$,
 [0433] $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$,
 [0434] $-\text{OCH}_2-$,
 [0435] $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$,
 [0436] $-\text{OCFHCF}_2-$,



- [0438] 在一个实施方案中, X^5 、 X^7 和 X^9 各自独立地选自:



[0439]

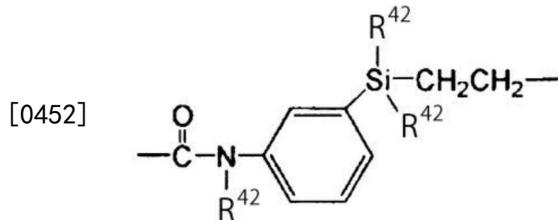


[0440] 其中在各基团中, T的至少一个为附接到式 (A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1) 和 (D2) 中的PFPE的以下基团:

[0441] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$,

[0442] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$,

- [0443] $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$,
 [0444] $-(\text{CH}_2)_2-$,
 [0445] $-(\text{CH}_2)_3-$,
 [0446] $-(\text{CH}_2)_4-$,
 [0447] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)-$,
 [0448] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2-$,
 [0449] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$,
 [0450] $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$,
 [0451] $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_3-$, 其中Ph为苯基, 以及



[0453] 其余的T的至少一个为附接到式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1)和(D2)中的碳原子或Si原子的 $-(\text{CH}_2)_n-$ (其中n'为2-6的整数), 并且如果存在, 则其余的T各自独立地为甲基、苯基、 C_{1-6} -烷氧基、或自由基清除剂基团或紫外线吸收基团,

[0454] R^{41} 各自独立地为H、苯基、 C_{1-6} -烷氧基或 C_{1-6} -烷基, 并且

[0455] R^{42} 各自独立地为H、 C_{1-6} -烷基或 C_{1-6} -烷氧基。

[0456] 式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1)和(D2)的含全氟聚醚基团的硅烷化合物的数均分子量可为, 但不特别限于, $5 \times 10^2 - 1 \times 10^5$ 。数均分子量可优选为2,000-30,000, 更优选3,000-10,000, 进一步优选3,000-8,000。

[0457] 注意, 在本发明中, “数均分子量”是通过GPC(凝胶渗透色谱法)分析测量的。

[0458] 本发明的表面处理剂中含有的含全氟(聚)醚基团的硅烷化合物的PFPE部分的数均分子量可为, 但不特别限于, 优选1,500-30,000, 更优选2,500-10,000, 进一步优选3,000-8,000。

[0459] 实施方案中的表面处理组合物, 式(1)的杂化硅氧烷(及其部分水解缩合物)的量为组合物总重量的10质量%或更少, 优选5质量%或更少。在其它实施方案中, 所述由式(1)表示的化合物和该化合物的部分水解缩合物的含量为总的组合物的0.01质量%或更多, 优选0.1质量%或更多。在实施方案中, 式(1)的杂化硅氧烷在表面处理组合物中的存在量为约0.01质量%至约10质量%, 约0.1质量%至约7.5质量%, 约0.5质量%至约5质量%, 约1质量%至约2.5质量%。

[0460] 表面处理组合物可根据需要任选包含一种或多种添加剂, 以向所得涂层提供特定效果或赋予特定性质。合适的添加剂的实例包括但不限于颜料、杀生物剂、加工助剂、表面活性剂、防腐剂、流动和流平剂、杀微生物剂、杀真菌剂、杀藻剂、杀线虫剂、杀软体动物剂、消光剂、有机聚合物颗粒、触变添加剂、蜡、阻燃剂、防静电剂、防流挂剂、溶剂、粘附促进剂、或者其两种或更多种的组合。

[0461] 表面处理组合物可采用任何常规或其它已知技术施加至基底表面, 所述技术例如但不限于喷涂、刷涂、流涂、浸涂、物理气相沉积等。施加的(或湿的)涂层的涂层厚度可按需

要进行选择,并且可在总体上宽的范围施加,例如约10至约150、约20至约100、或约40至约80微米。这种厚度的湿涂层将通常提供厚度范围为约1至30、约2至约20、或约5至约15微米的(干燥的)固化涂层。

[0462] 表面处理组合物可用溶剂稀释。溶剂的实例包括但不特别限于,例如,选自如下的溶剂:全氟己烷、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCHFC}_2\text{F}_5$ 、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十三氟辛烷、1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷(ZEORORA H(商品名)等)、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$ 、六氟化二甲苯、全氟苯、

[0463] 甲基十五氟庚基酮、三氟乙醇、五氟丙醇、六氟异丙醇、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、三氟甲磺酸甲酯、三氟乙酸和 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$ [其中m和n各自独立地为0或更大且1000或更小的整数,在具有下标m或n的括号中的相应重复单元的出现顺序在所述式中不受限制,条件是m和n之和为1或更大。]、1,1-二氯-2,3,3,3-四氟-1-丙烯、1,2-二氯-1,3,3,3-四氟-1-丙烯、1,2-二氯-3,3,3-三氯-1-丙烯、1,1-二氯-3,3,3-三氯-1-丙烯、1,1,2-三氯-3,3,3-三氯-1-丙烯、1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。这些溶剂可单独使用或作为两种或更多种化合物的混合物使用。

[0464] 本发明的表面处理剂可提供具有拒水性、拒油性、防污性、防水性和高摩擦耐久性的基材,并且可适合用作防污涂层剂或防水涂层剂,尽管本发明不特别限于此。

[0465] 将本发明的表面处理剂浸渍到多孔材料中,例如,多孔陶瓷材料、金属纤维(例如,通过将钢丝固化而获得)以获得粒料。该粒料可用于例如真空沉积中。

[0466] 接下来,将描述本发明的制品。

[0467] 本发明的制品包括基材和由本发明的表面处理剂在基材表面上形成的层(表面处理层)。

[0468] 通过使用本发明的表面处理剂获得的表面处理层具有高透明性。例如,雾度值可为0.35%或更小,优选0.30%或更小,更优选0.28%或更小,进一步优选0.25%或更小,进一步更优选0.20%或更小。雾度值可通过市售雾度计测量。

[0469] 因此,在本发明的制品中,当基材是透明的时,例如当制品是光学构件时,制品本身的雾度值可为0.35%或更小,优选0.30%或更小,更优选0.28%或更小,进一步优选0.25%或更小,进一步更优选0.20%或更小。

[0470] 表面处理层的厚度没有特别限制。对于光学构件,考虑到光学性能、表面滑动性质、摩擦耐久性和防污性质,表面处理层的厚度在1-50nm的范围内,优选1-30nm,更优选1-15nm。

[0471] 本发明的制品可例如如下生产。

[0472] 首先,提供基材。可用于本发明中的基材可由任何合适的材料构成,所述材料例如玻璃、蓝宝石玻璃、树脂(可为天然或合成树脂,例如普通塑料材料,并且可为板、膜等形式)、金属(可为金属单质,例如铝、铜或铁,或者复合物例如合金等)、陶瓷、半导体(硅、锗等)、纤维(织物、无纺布等)、毛皮、皮革、木材、陶器、石头、建筑构件等。基材优选为玻璃或蓝宝石玻璃。

[0473] 作为玻璃,优选碱石灰玻璃、碱铝硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、非碱玻璃、晶体玻璃、石英玻璃,更优选化学强化碱石灰玻璃、化学强化碱铝硅酸盐玻璃和化学强化硼硅酸盐玻璃。

[0474] 作为树脂,优选丙烯酸类树脂或聚碳酸酯树脂。

[0475] 例如,当要生产的制品为光学构件时,构成基材表面的材料可为用于光学构件的材料,例如玻璃或透明塑料。例如,当要生产的制品为光学构件时,可在基材的表面(最外层)上形成任何层(或膜)例如硬涂层或抗反射层。作为抗反射层,可使用单个抗反射层或多个抗反射层。可用于抗反射层中的无机材料的实例包括 SiO_2 、 SiO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_2O_5 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、 MgO 、 Y_2O_3 、 SnO_2 、 MgF_2 、 WO_3 等。这些无机材料可单独地或者以两种或更多种的组合(例如,作为混合物)使用。当形成多个抗反射层时,优选地,在最外层中使用 SiO_2 和/或 SiO 。当要生产的制品为用于触摸面板的光学玻璃部件时,其可在基材(玻璃)的一部分表面上具有透明电极,例如,包含氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌等的薄层。此外,基材取决于其具体规格可具有绝缘层、胶粘剂层、保护层、装饰框架层(I-CON)、雾化层、硬涂层、偏振膜、相位差膜、液晶显示模块等。

[0476] 基材的形状没有特别限制。基材表面上应形成表面处理层的区域可为基材表面的至少一部分,并且可取决于要生产的制品的用途、具体规格等适当地确定。

[0477] 基材可为至少表面由最初具有羟基的材料组成的基材。这样的材料的实例包括玻璃,以及其上形成有天然氧化膜或热氧化膜的金属(特别是基底金属)、陶瓷、半导体等。替代地,如在树脂中那样,当羟基存在但不充足时,或者当羟基最初不存在时,可将羟基引到基材的表面上,或者可通过对基材进行任何预处理来增加羟基的数量。预处理的实例包括等离子体处理(例如电晕放电)或离子束照射。等离子体处理可适合用于在基材表面上引入羟基或增加羟基,进一步地以使基材表面澄清(除去异物等)。替代地,预处理的其它实例包括如下方法:在该方法中,通过使用LB方法(Langmuir-Blodgett方法)或化学吸附方法预先在基材的表面上形成具有碳-碳不饱和键基团的表面吸附剂单层,和然后在氧和氮气氛下使不饱和键断裂。

[0478] 替代地,基材可为至少表面由包含其它反应性基团的材料组成的基材,所述材料例如具有一个或多个Si-H基团的硅化合物或烷氧基硅烷。

[0479] 接下来,在基材的表面上形成上述本发明的表面处理剂的膜,并根据需要对该膜进行后处理,且从而由所述表面处理剂形成表面处理层。

[0480] 本发明的表面处理剂膜的形成可通过将上述表面处理剂施加在基材表面上使得表面处理剂涂覆表面来进行。涂覆方法没有特别限制。例如,可使用湿涂覆方法或干涂覆方法。

[0481] 湿涂覆方法的实例包括浸涂、旋涂、流涂、喷涂、滚涂、凹版涂覆和类似方法。

[0482] 干涂覆方法的实例包括沉积(通常为真空沉积)、溅射、CVD和类似方法。沉积方法(通常为真空沉积)的具体实例包括电阻加热、电子束、使用微波的高频加热等、离子束和类似方法。CVD方法的具体实例包括等离子体CVD、光学CVD、热CVD和类似方法。下面将更详细地描述沉积方法。

[0483] 此外,涂覆可通过大气压等离子体方法进行。

[0484] 当使用湿涂覆方法时,将本发明的表面处理剂用溶剂稀释,和然后将其施加到基材的表面。考虑到本发明的表面处理剂的稳定性和溶剂的挥发性质,优选使用以下溶剂: C_{5-12} 脂族全氟烃(例如,全氟己烷、全氟甲基环己烷和全氟-1,3-二甲基环己烷);芳族多氟烃(例如双(三氟甲基)苯);脂族多氟烃(例如, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_3$ (例如,Asahi Glass Co.,Ltd.制

造的ASAHIKLIN(注册商标)AC-6000)、1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷(例如,Nippon Zeon Co.,Ltd.制造的ZEORORA(注册商标)H);氢氟烃(HFC)(例如,1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc));氢氯烃(例如,HCFC-225(ASAHIKLIN(注册商标)AK225));氢氟醚(HFE)(例如,烷基全氟烷基醚,例如全氟丙基甲醚($C_3F_7OCH_3$))(例如Sumitomo 3M Ltd.制造的Novec(商标)7000)、全氟丁基甲醚($C_4F_9OCH_3$))(例如,Sumitomo 3M Ltd.制造的Novec(商标)7100)、全氟丁基乙醚($C_4F_9OC_2H_5$))(例如,Sumitomo 3M Ltd.制造的Novec(商标)7200)、和全氟己基甲醚($C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$))(例如,Sumitomo 3M Ltd.制造的Novec(商标)7300)(全氟烷基基团和烷基基团可为线型或支化的)),或者 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ (例如,Asahi Glass Co.,Ltd.制造的ASAHIKLIN(注册商标)AE-3000)、1,2-二氯-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(例如,Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co.,Ltd.制造的VERTREL(注册商标)Sion)等。这些溶剂可单独使用或作为两种或更多种化合物的混合物使用。在它们中,优选氢氟醚,特别优选全氟丁基甲醚($C_4F_9OCH_3$)和/或全氟丁基乙醚($C_4F_9OC_2H_5$)。此外,所述溶剂可与另一种溶剂混合,例如,以调节含全氟(聚)醚基团的硅烷化合物的溶解性。

[0485] 当使用干涂覆方法时,本发明的表面处理剂可直接进行干涂覆方法,或者可用溶剂稀释,和然后进行干涂覆方法。

[0486] 优选实施膜的形成,使得本发明的表面处理剂与用于水解和脱水-缩合的催化剂一起存在于涂层中。简单地,当使用湿涂覆方法时,在用溶剂稀释本发明的表面处理剂之后,并且在刚要将其施加到基材表面之前,可将催化剂添加到本发明表面处理剂的经稀释的溶液中。当使用干涂覆方法时,将已经添加有催化剂的本发明的表面处理剂本身用于沉积(通常为真空沉积)中,或者可在沉积(通常为真空沉积)中使用粒料,其中所述粒料是通过用已经添加有催化剂的本发明的表面处理剂浸渍多孔金属例如铁或铜而获得的。

[0487] 作为催化剂,可使用任何合适的酸或碱。作为酸催化剂,例如可使用乙酸、甲酸、三氟乙酸等。作为碱催化剂,例如可使用氨、有机胺等。

[0488] 接着,按需要对膜进行后处理。该后处理为,但不限于,其中依次进行供水和干燥加热的处理,更具体地,可如下进行。

[0489] 在如上所述在基材的表面上形成本发明的表面处理剂的膜之后,向该膜供应水(以下称为前体涂层)。供水的方法可为,例如,使用由于前体涂层(和基材)与环境大气之间的温度差而产生的露水冷凝或喷射水蒸气(蒸汽)的方法,但不具体限于此。

[0490] 据认为,当向前体涂层供水时,水作用于键合到本发明的表面处理剂中的含全氟(聚)醚基团的硅烷化合物中存在的Si的可水解基团,从而实现该化合物的快速水解。

[0491] 水的供应可在大气下,例如,在0-250°C的温度进行,优选60°C或更高、更优选100°C或更高,并且优选180°C或更低,更优选150°C。通过在该温度范围内供应水,水解可进行。此时的压力没有特别限制,而是简单地可为环境压力。

[0492] 然后,在60°C以上的干燥气氛下,在基材的表面上加热前体涂层。干燥加热的方法可为将前体涂层与基材一起放置在温度为60°C以上、优选100°C以上、且例如250°C或更低、优选180°C或更低,并且处于不饱和水蒸气压力的气氛中,但不特别限于此。此时的压力没有特别限制,而是简单地可为环境压力。

[0493] 在这种气氛下,在本发明的含PFPE的硅烷化合物之间,水解后键合到Si的基团彼此快速脱水缩合。此外,在化合物和基材之间,水解后键合到化合物中的Si的基团和存在于

基材表面上的反应性基团快速反应,并且当存在于基材表面上的反应性基团为羟基基团时,引起脱水-缩合。结果,形成含全氟(聚)醚基团的硅烷化合物和基材之间的键。

[0494] 上述水供应和干加热可通过使用过热水蒸气顺序进行。

[0495] 如上所述,可进行后处理。注意,虽然可进行后处理以进一步提高摩擦耐久性,但在本发明制品的生产中这不是必需的。例如,在将表面处理剂施加到基材表面之后,仅静置基材就可为足够的。

[0496] 如上所述,在基材表面上形成得自本发明表面处理剂膜的表面处理层,以生产本发明的制品。由此形成的表面处理层具有更高的透明性、高的表面滑动性质和高的摩擦耐久性。此外,除了高摩擦耐久性之外,取决于使用的表面处理剂的组成,该表面处理层还可具有拒水性、拒油性、防污性(例如,防止附着污垢如指纹)、防水性质(防止水进入电气构件等)、表面滑动性质(或者润滑性,例如,污垢如指纹的擦拭性质和优异的手指触感),因此可适合用作功能性薄膜。

[0497] 具有根据本发明获得的表面处理层的制品不特别限于,但可为光学构件。光学构件的实例包括如下:显示器例如阴极射线管(CRT;例如,TV、个人计算机监视器)、液晶显示器、等离子显示器、有机EL显示器、无机薄膜EL点阵显示器、背投显示器、真空荧光显示器(VFD)、场发射显示器(FED;Field Emission Display),或者这些显示器的前表面保护板、抗反射板、偏振板或防眩光板,或者其表面经过抗反射处理的这些显示器;眼镜镜片等;诸如移动电话或个人数字助理的仪器的触摸面板;诸如蓝光盘、DVD盘、CD-R或MO的光盘的盘表面;光纤等;时钟的显示表面。

[0498] 具有根据本发明获得的表面处理层的其它制品还可为陶瓷产品、涂漆表面、布产品、皮革产品、医疗产品和石膏。

[0499] 具有根据本发明获得的表面处理层的制品还可为医疗设备或医疗材料。在下文中,详细描述了通过使用本发明的表面处理剂生产的制品。注意,应用(用品)、制品的使用或生产方法不限于上述示例。

[0500] 涂层可赋予其所施加至的表面多种性质,包括但不限于疏水性、疏油性、耐划痕性、防腐性质、防污、抗菌、抗凝性质、防涂鸦、减阻、防冰等。

[0501] 实施例

[0502] 现在将参考以下实施例。这些实施例是为了说明本发明的方面和实施方案。它们不旨在为本发明实施方案、特征或特性的限制性实例。

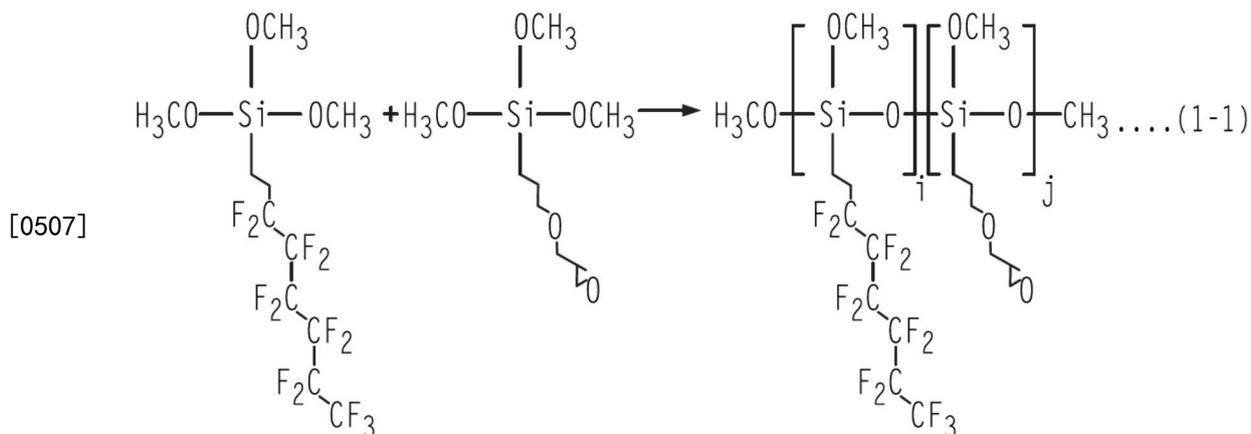
[0503] 在实施例中,制备了用于表面处理剂的组合物,并使用获得的用于形成表面处理层的组合物制造了具有表面处理剂的基底,并对其进行了评估。用于化合物的组合物中共混的组分如下。

[0504] 化合物1的合成实施例(Rf硅烷低聚物合成方法)

[0505] 实施例1-1:合成氟硅烷-环氧基硅烷的杂化低聚物(化合物1-1)

[0506] 通过如下进行杂化低聚物氟硅烷-环氧基硅烷的合成:取三甲氧基(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)硅烷(10.0g,0.0213mol)、3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷(1.68g,0.0071mol)和作为溶剂的2,2,2-三氟乙醇(3.0g,0.029mol)置于圆底烧瓶中并搅拌30分钟。向该反应混合物加入400 μ L的5000ppm三氟乙酸作为催化剂,并在40 $^{\circ}$ C下继续搅拌4小时。之后,将反应物料冷却至室温,并用300 μ L的5000ppm碳酸氢钠溶液猝灭。此外,

用无水硫酸钠粉末干燥反应混合物,并使用旋转蒸发器在减压下蒸发溶剂以获得无色粘稠液体。将产品储存在7-10℃的受控温度下。



[0508]

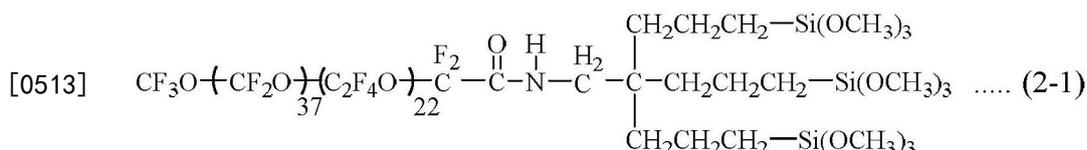
摩尔比 (氟:环氧基)	Si NMR (T ⁰ , T ¹ , T ² , T ³)	固体含量(%)	Mn	Mw	Mw/Mn
3:1	14:61:24:0	72	2100	4700	2.2

[0509] 实施例1-2:合成氟硅烷和氨基硅烷的杂化低聚物(化合物1-2)

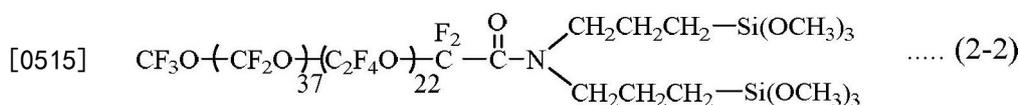
[0510] 通过如下进行杂化低聚物氟硅烷-氨基硅烷的合成:取3:2摩尔比的三甲氧基(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)硅烷(15g,0.0320mol)、N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷(4.73g,0.0213mol)和2,2,2-三氟乙醇(3.0g,0.029mol)置于圆底烧瓶中并搅拌30分钟。向该反应混合物加入400μL的0.05N氨溶液作为催化剂,并在室温下继续搅拌4小时。将反应通过使用无水硫酸钠除去水内容物而猝灭,并在减压下除去挥发物。分离出作为透明粘稠液体的低聚物,并将其储存在7-10℃的受控温度下。

[0511] 化合物2的合成实施例2

[0512] 化合物2-1:使用由以下化学式表示的化合物2-1。



[0514] 化合物2-2:使用由以下化学式表示的化合物2-2。



[0516] 制备用于表面处理剂的组合物

[0517] 如下制备用于形成表面处理剂的组合物,该表面处理剂将用于制造实施例的具有表面处理层的基底。

[0518] 制备组合物

[0519] 将化合物1和化合物2以表1中所示的质量比混合,其中总量相对于100质量%的溶剂(其为氢氟醚(由Sumitomo 3M Ltd.制造的Novec HFE7200))为20质量%。首先,将化合物2和HFE720依次添加到容器中,并在25℃下搅拌30分钟。然后,依次加入化合物1,并在25℃下搅拌30分钟,由此获得用于形成各组组合物的组合物。

[0520] 实施例1至5和比较例1至2

[0521] 将以上述方式制备的表面处理剂真空沉积在化学强化玻璃(由Corning Incorporated制造的Gorilla玻璃;厚度:0.7mm)上。真空沉积的加工条件为 3.0×10^{-3} Pa的压力。首先,以氩气溅射的方式在该化学强化玻璃的表面上沉积二氧化硅。随后,将180mg的表面处理剂(即,其含有36mg的组合物)真空沉积在具有沉积层的一片化学强化玻璃上,将其在20°C的温度和65%的湿度下静置24小时。

[0522] 表1

			比较例		
			1	2	
化合物 1	氟硅烷-环氧基硅烷的杂化低聚物	(化合物 1-1)			
	氟硅烷和氨基硅烷的杂化低聚物	(化合物 1-2)			
化合物 2	(化合物 2-1)		100		
	(化合物 2-2)			100	
水接触角 (度)	摩擦数(次数)		0	114	113
			3,000	109	113
			6,000	106	112
			9,000	96	107
			12,000		100
			15,000		
耐久性(次数)			6,000	12,000	

[0523]

1			实施例					
			1	2	3	4	5	
化合物 1	氟硅烷-环氧基硅烷的杂化低聚物	(化合物 1-1)	1					
	氟硅烷和氨基硅烷的杂化低聚物	(化合物 1-2)		0.02	0.1	0.5	0.5	
化合物 2	(化合物 2-1)		100	100	100	100		
	(化合物 2-2)						100	
水接触角 (度)	摩擦数(次数)		0	114	114	114	114	113
			3,000	108	110	112	109	111
			6,000	106	108	110	107	110
			9,000	105	106	107	105	110
			12,000	104	103	95	103	109
			15,000	102	94		101	106
耐久性(次数)			>15000	12,000	9,000	>15000	>15000	

[0524]

[0525] 摩擦耐久性评估

[0526] 分别测量上述实施例和比较例中在基材表面上形成的表面处理层的静态水接触角。通过使用接触角测量仪(由KYOWA INTERFACE SCIENCE Co.,Ltd.制造)测量2μL水的静态水接触角。

[0527] 首先,作为初始评估,测量在其形成后表面尚未与任何东西接触(摩擦数为零)的表面处理层的静态水接触角。然后,作为摩擦耐久性的评估,进行橡皮擦摩擦耐久性评估。具体地,将其上形成表面处理层的基材水平布置,和然后将橡皮擦(橡胶,直径6mm)与表面处理层的暴露的表面接触,并在其上施加1000gf的载荷。然后,在施加载荷的同时,使橡皮擦以40rpm的速度往复运动。每3000次往复运动测量静态水接触角(度)。当接触角的测量值

变成小于100度时评估耐久性。结果如表1中所示。

[0528] 如从上述结果理解的,证实了:使用含氟烷基的硅烷化合物的低聚组合物与含全氟聚醚基团的硅烷化合物的组合物的实施例与使用不具有这种低聚组合物的化合物的比较例相比显示出改进的摩擦耐久性。

[0529] 以上已经描述的内容包括本说明书的实例。当然,不可能为了描述本说明书的目的而描述组分或方法的每一个可想到的组合,但是本领域普通技术人员可认识到,本说明书的许多其它组合和排列是可能的。因此,本说明书意图涵盖落在所附权利要求的精神和范围内的所有此类改变、改动和变型。此外,就术语“包括”用于详细的描述或权利要求中而言,此类术语意图以与术语“包含”类似的方式而为包容性的,如同“包含”当在权利要求中作为过渡词使用时所解释的那样。

[0530] 前面的描述确定杂化硅氧烷低聚物、其组合物、由此类组合物形成的涂层和包含此类涂层的制品的多种非限制性实施方案。本领域技术人员和可实施和利用本发明的人们可想到多种改动。所公开的实施方案仅用于说明目的并且不意图限制本发明的范围或者权利要求中阐述的主题。

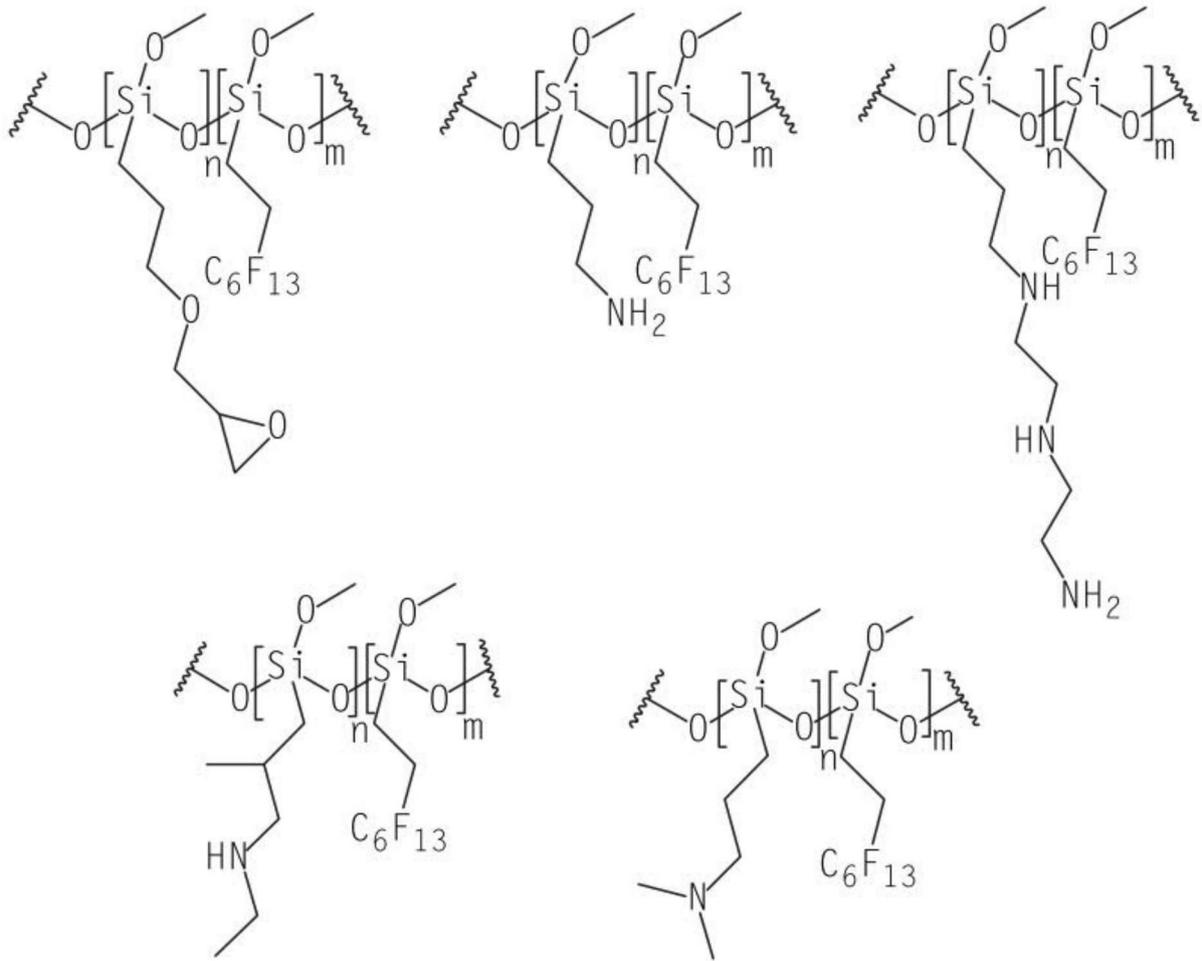


图1