



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I558678 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 21 日

(21) 申請案號：102105751

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 19 日

(51) Int. Cl. : C03C17/30 (2006.01)

C09D171/08 (2006.01)

C09K3/18 (2006.01)

(30) 優先權：2012/02/20 美國

61/600,847

(71) 申請人：3M 新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國

(72) 發明人：歐森 艾瑞克 大衛 OLSON, ERIK DAVID (US)；佛萊恩 瑞查德 馬克 FLYNN, RICHARD MARK (US)；維特凱克 丹尼爾 瑞夫 VITCAK, DANIEL RALPH (US)；曼斯基 卡爾 約翰 MANSKE, KARL JOHN (US)；貝琪透德 凱文 瓊 BECHTOLD, KEVIN JON (US)；陳聯舜 TAN, LIAN SOON (MY)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

US 7803894B2

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 35 頁

(54) 名稱

抗油性塗層

OLEOPHOBIC COATINGS

(57) 摘要

本發明係關於一種用於玻璃基板之聚合塗層，其包括六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物。六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物的分子量大於約 5500，厚度為約 2 至約 15 奈米且摩擦係數常數小於約 0.35。聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層在經受 10000 次磨耗循環後，水接觸角降低小於約 27%。

A polymeric coating for a glass substrate includes a hexafluoropropylene oxide derived silane polymer. The hexafluoropropylene oxide derived silane polymer has a molecular weight of greater than about 5500, a thickness of between about 2 and about 15 nanometers and a coefficient of friction constant of less than about 0.35. A water contact angle of the polymeric hexafluoropropylene oxide derived silane coating decreases by less than about 27% after being subjected to 10000 abrasion cycles.

公告本

發明摘要

※ 申請案號： 102105751

※ 申請日： 102. 2. 09

※IPC 分類：

C03C17/30 (2005.01)
 C07D17/08 (2005.01)
 C07C3/18 (2005.01)

【發明名稱】

抗油性塗層

OLEOPHOBIC COATINGS

【中文】

本發明係關於一種用於玻璃基板之聚合塗層，其包括六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物。六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物的分子量大於約5500，厚度為約2至約15奈米且摩擦係數常數小於約0.35。聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層在經受10000次磨耗循環後，水接觸角降低小於約27%。

【英文】

A polymeric coating for a glass substrate includes a hexafluoropropylene oxide derived silane polymer. The hexafluoropropylene oxide derived silane polymer has a molecular weight of greater than about 5500, a thickness of between about 2 and about 15 nanometers and a coefficient of friction constant of less than about 0.35. A water contact angle of the polymeric hexafluoropropylene oxide derived silane coating decreases by less than about 27% after being subjected to 10000 abrasion cycles.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

抗油性塗層

OLEOPHOBIC COATINGS

【技術領域】

本發明一般係關於抗油性塗層之領域。詳言之，本發明為六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層，其具有隨分子量增加而降低之摩擦係數及隨分子量增加而提高之耐磨性。

【先前技術】

已向表面應用多種具有含氟化合物材料之組合物，從而賦予低表面能特徵，諸如拒油性及/或拒水性(抗油性及/或抗水性)。一些此等含氟化合物材料為氟化矽烷。氟化矽烷(亦即具有一或多個氟化基團之矽烷化合物)用於賦予基板(諸如玻璃及陶瓷)拒油性及拒水性之用途為已知的。多種氟化矽烷例如描述於美國專利第7,294,731 B1號(Flynn等人)、美國專利申請公開案第2006/0014895號(Shiono)、美國專利申請公開案第2009/0208728號(Itami等人)及美國專利第3,250,808號(Moore等人)中。

此外，美國專利第6,200,884號揭示全氟聚醚改質之胺基矽烷的組合物，其固化產生具有改良之據水性及拒油性以及抗污染特性之膜。EP 789050揭示氟化聚醚矽烷用於製造複合膜塗層之用途。美國專利第3,646,085號教示用於賦予玻璃或金屬表面以拒油性及據水性之氟化聚醚矽烷。WO 99/37720揭示用於向諸如玻璃或塑膠之基板上的抗反射表面提供防污塗層之氟化聚醚矽烷。美國專利第3,950,588號揭示氟化聚醚矽烷賦予陶瓷表面(諸如浴室瓷磚或炊具)以據水性及/或拒

油性之用途。

【發明內容】

在一個實施例中，本發明為用於玻璃基板之聚合塗層。該聚合塗層包括六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物。六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物的分子量大於約5500，厚度為約2至約15奈米且摩擦係數常數小於約0.35。聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層在經受10000次磨耗循環後，水接觸角降低小於約27%。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

提供包括數目平均分子量等於或大於約5500公克/莫耳之六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物的塗料組合物。該等塗料組合物可施用於矽質基板上以形成物品。聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷具有矽烷基，其可與矽質基板之表面反應形成-Si-O-Si-鍵。所得物品可用於提供具有耐磨性、容易清潔特徵、良好觸覺反應(亦即手指可以容易地滑過表面)或其組合之表面。已發現在塗料組合物分子量與耐磨性之間存在令人驚奇的關係。此外，已令人驚奇地發現，改變塗料組合物之分子量，可改變及改良摩擦係數。隨著塗料組合物之分子量增加，耐磨性提高。隨著塗層分子量增加，摩擦係數降低，產生改良之摩擦係數。

藉由端點陳述之任何數值範圍欲包括範圍之端點，範圍內之所有數值及所述範圍內的任何較小範圍。

術語「一」及「該」可與「至少一個」交換使用，意謂所描述的一或多個要素。

術語「及/或」意謂任一者或兩者。舉例而言，表述「A及/或B」意謂A、B或A與B之組合。

術語「氟化」係指基團或化合物含有至少一個與碳原子連接之

氟原子。

術語「全氟化」係指基團或化合物的所有C-H鍵置換為C-F鍵。實例包括全氟聚醚基或化合物，全氟醚基或化合物，及全氟烷烴基團或化合物。全氟化基團或化合物為氟化基團或化合物之子集。

術語「醚」係指在兩個碳原子之間具有氧基之基團或化合物。醚基通常為二價基團，諸如-CH₂-O-CH₂-或-CF₂-O-CF₂-。

術語「聚醚」係指具有多個醚基之基團或化合物。

術語「硫醚」係指在兩個碳原子之間具有硫基之基團或化合物。硫醚基為二價基團-CH₂-S-CH₂-。

術語「六氟環氧丙烷衍生之矽烷」係指已經矽烷官能基官能化的六氟環氧丙烷聚合物。

塗料組合物包括數目平均分子量等於或大於約5500公克/莫耳，尤其等於或大於約9000公克/莫耳且更尤其等於或大於約20000公克/莫耳的六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物。數目平均分子量小於5500公克/莫耳時，聚合塗層不展現有效耐磨性且具有較高摩擦係數。六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物的數目平均分子量可以為單個分子量或分子量之組合。舉例而言，六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物可以為一或多種較高分子量材料的摻合物，只要摻合之六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物的數目平均分子量等於或大於約5500公克/莫耳。適合聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷的實例包括(但不限於)分子量等於或大於約5500的六氟環氧丙烷衍生之硫醚矽烷及六氟環氧丙烷衍生之醚矽烷。

水及十六烷接觸角提供聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層之持久性的指示。隨著聚合塗層磨損及下層基板暴露，十六烷及水接觸角皆相對於於最初塗覆之基板上量測到的值有所減少。聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層的接觸角在多個磨耗循環後較佳應保持實質上相同。在一個實施例中，在10000次磨耗循環後，聚合六氟環氧丙烷衍

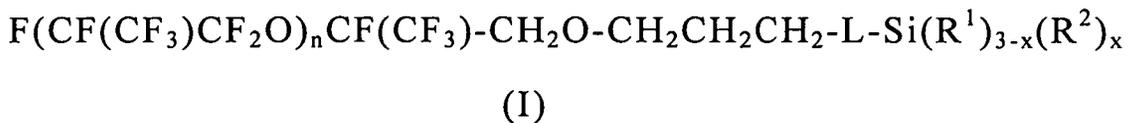
生之矽烷塗層的水接觸角相對於其最初接觸角降低小於約27%，尤其小於約25%，且更尤其小於約22%。

在一個實施例中，在10000次磨耗循環後，聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層的十六烷接觸角相對於其最初接觸角降低小於約8%，尤其小於約6%，且更尤其小於約4%。

在一個實施例中，施用至一塊漂浮玻璃上的聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層的摩擦係數常數小於約0.35，尤其小於約0.32且更尤其小於約0.30。

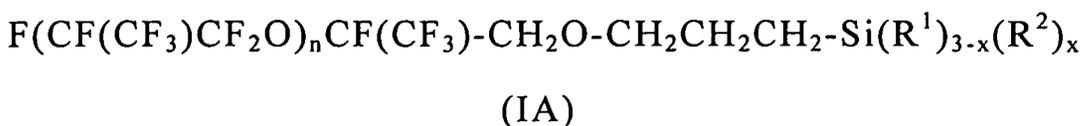
1奈米或1奈米以下之極薄塗層耐磨壽命不充分，且相反地，厚於約1000奈米之塗層的耐磨壽命極差。在一個實施例中，聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層的厚度為約2至約15奈米，尤其為約2至約10奈米，且更尤其為約4至約10奈米。

聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層包括式(I)之氟化矽烷。

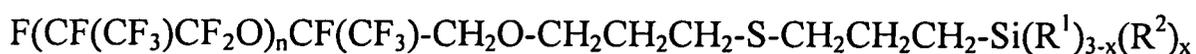


在式(I)中，L為單鍵或-S-CH₂CH₂CH₂-。基團R¹為羥基或可水解基團。基團R²為不可水解基團。變數x等於0、1或2。變數n為以下範圍內之整數：約4至約150，約5至約150，約10至約150，約10至約120，約10至約100，約10至約60，約10至約40，約20至約150，約40至約150，約50至約150或約60至約150。

在一些氟化矽烷中，基團L為單鍵且式(I)之氟化矽烷具有式(IA)。



在其他氟化矽烷中，基團L為-S-CH₂CH₂CH₂-且式(I)之氟化矽烷具有式(II)。



(IB)

氟化矽烷具有式 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 之全氟聚醚基。全氟聚醚基具有多個分支鏈六氟環氧丙烷 $-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})-$ 基團。氟化矽烷之全氟聚醚基的數目平均分子量為至少約5500公克/莫耳，至少約8000公克/莫耳，至少約12000公克/莫耳或至少約20000公克/莫耳。在一些實施例中，較高數目平均分子量可另外提高耐久性。一般而言，為了便於使用及施用，全氟聚醚基之數目平均分子量通常為至多約20,000公克/莫耳，至多約12,000公克/莫耳，至多約10,000公克/莫耳，至多約7,500公克/莫耳，至多約6000公克/莫耳或至多約5500公克/莫耳。在一些實施例中，全氟聚醚基之數目平均分子量在約5500至約20,000公克/莫耳之範圍內，在約5500至約15,000公克/莫耳之範圍內，在約5500至約10000公克/莫耳之範圍內。

式(I)之氟化矽烷具有矽烷基 $-\text{Si}(\text{R}^1)_{3-x}(\text{R}^2)_x$ ，其中各 R^1 基團係選自羥基或可水解基團且各 R^2 基團係選自不可水解基團。存在至少一個 R^1 基團。亦即，可存在一個 R^1 基團及兩個 R^2 基團，兩個 R^1 基團及一個 R^2 基團，或三個 R^1 基團且無 R^2 基團。當存在多個 R^1 基團時，其可相同或不同。同樣，當存在多個 R^2 基團時，其可相同或不同。在許多實施例中，存在三個相同 R^1 基團。

術語「可水解基團」係指可與pH為1至10之水在大氣壓條件下反應的基團。可水解基團反應時一般轉化為羥基。羥基通常與諸如矽質基板發生進一步反應。典型可水解基團包括烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、醯氧基及鹵基。

適合烷氧基 R^1 基團包括(但不限於)具有式 $-\text{OR}^a$ 之基團，其中 R^a 為具有1至10個碳原子，1至6個碳原子，1至4個碳原子，1至3個碳原子或1至2個碳原子的烷基。烷氧基之烷基部分可以為直鏈、分支鏈、環

狀或其組合。在式(I)之許多實施例中，各 R^1 基團為具有1至4個碳原子或1至3個碳原子的烷氧基。

適合芳氧基 R^1 基團包括(但不限於)具有式-OAr之基團，其中Ar為芳基。芳基為具有至少一個碳環芳環的單價基團。額外碳環可稠合至該芳環。任何額外環可以為不飽和、部分飽和或飽和的。芳氧基之芳基部分通常具有6至12個碳原子或6至10個碳原子。在許多實施例中，芳氧基為苯氧基。

適合芳烷氧基 R^1 基團包括(但不限於)具有式-OR^b-Ar之基團。基團R^b為具有1至10個碳原子，1至6個碳原子或1至4個碳原子的二價伸烷基(亦即二價烷烴基團)。伸烷基可以為直鏈、分支鏈、環狀或其組合。基團Ar為具有至少一個碳環芳環的芳基。額外碳環可稠合至該芳環。任何額外環可以為不飽和、部分飽和或飽和的。芳基通常具有6至12個碳原子或6至10個碳原子。芳基通常為苯基。

適合醯氧基 R^1 基團包括(但不限於)具有式-O(CO)R^c之基團，其中R^c為烷基、芳基或芳烷基。基團(CO)表示羰基。適合烷基R^c基團通常具有1至10個碳原子，1至6個碳原子或1至4個碳原子。烷基可以為直鏈、分支鏈、環狀或其組合。適合芳基R^c基團為碳環且具有至少一個芳環。額外碳環可稠合至該芳環。任何額外環可以為不飽和、部分飽和或飽和的。芳基一般具有6至12個碳原子或6至10個碳原子。芳基通常為苯基。適合芳烷基R^c基團通常具有1至10個碳原子，1至6個碳原子或1至4個碳原子的伸烷基及6至12個碳原子或6至10個碳原子的芳基。芳烷基之伸烷基部分可以為直鏈、分支鏈、環狀或其組合。芳烷基之芳基部分具有至少一個碳環芳環。額外碳環可稠合至該芳環。任何額外環可以為不飽和、部分飽和或飽和的。芳基通常具有6至12個碳原子或6至10個碳原子。芳烷基之芳基部分通常為苯基。

適合鹵基 R^1 基團包括(但不限於)溴基、碘基或氨基。鹵基通常為

氨基。

式(I)中之各 R^2 基團為不可水解基團。術語「不可水解基團」係指在大氣壓條件下不與pH為1至10之水反應的基團。在許多實施例中，不可水解基團為烷基、芳基或芳烷基。適合烷基 R^2 基團包括具有1至10個碳原子，1至6個碳原子或1至4個碳原子的基團。烷基可以為直鏈、分支鏈、環狀或其組合。適合芳基 R^2 基團為碳環且具有至少一個芳環。額外碳環可稠合至該芳環。任何額外環可以為不飽和、部分飽和或飽和的。芳基通常具有6至12個碳原子或6至10個碳原子。芳基通常為苯基。適合芳烷基 R^2 基團通常具有1至10個碳原子，1至6個碳原子或1至4個碳原子的伸烷基及6至12個碳原子或6至10個碳原子的芳基。芳烷基之伸烷基部分可以為直鏈、分支鏈、環狀或其組合。芳烷基之芳基部分具有至少一個碳環芳環。額外碳環可稠合至該芳環。任何額外環可以為不飽和、部分飽和或飽和的。芳基通常具有6至12個碳原子或6至10個碳原子。芳烷基之芳基部分通常為苯基。

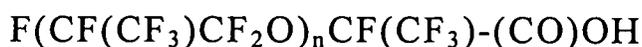
已知製備式(IA)化合物之方法。此等氟化矽烷可以藉由最初製備式(II)之氟化甲酯來製備，其中n與式(I)之定義相同。



(II)

此式(II)之氟化甲酯可以藉由若干方法製備。在第一方法中，氟化甲酯係根據美國專利第3,250,808號(Moore等人)中所述之方法藉由六氟環氧丙烷在二乙二醇二甲醚(亦即雙(2-甲氧基乙基)醚)溶劑中由金屬氟化物起始之寡聚作用來製備，該專利之描述以引用的方式併入本文中。氟化甲酯可以藉由蒸餾移除低沸點組分來純化。除Moore等人所述之溶劑外亦可使用其他溶劑，包括S. V. Kostjuk等人在*Macromolecules*, 42, 612-619 (2009)中所述之六氟丙烯、1,1,1,3,3-五氟丁烷及1,3-雙(三氟甲基)苯。

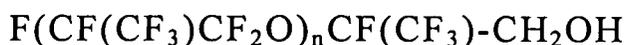
或者，式(II)之氟化甲酯亦可自相應式(III)之氟化甲酸製備。



(III)

適合氟化甲酸可以商標名稱KRYTOX (例如KYTOX 157FS(H))市售可得。氟化甲酸可與氯化劑(諸如亞硫醯氯或乙二醯氯)反應形成相應氟化甲酸醯氯。氟化甲酸醯氯隨後可與甲醇反應形成式(II)之氟化甲酯。

式(II)之氟化甲酯接著可使用硼氫化鈉還原成式(IV)之氟化醇。



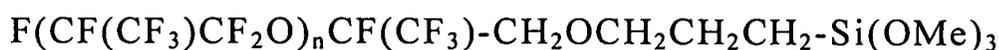
(IV)

式(IV)之氟化醇可與烯丙基溴反應形成式(V)之氟化烯丙醚。



(V)

式(V)之氟化烯丙醚接著可與三氯矽烷反應形成具有三氯矽烷基之氟化矽烷。三氯矽烷基可與醇(諸如甲醇)反應形成三烷氧基矽烷基(例如式(VI)中之三甲氧基矽烷基)。



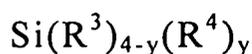
(VI)

已知製備式(II)化合物之方法。此等氟化矽烷可例如美國專利第7,294,731 B1號(Flynn等人)中所述製備。更特定言之，上文式(V)之氟化烯丙醚可與巯基矽烷(諸如 $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si(OCH}_3)_3$)反應。

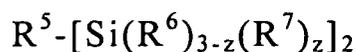
除式(I)之氟化矽烷外，六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗料組合物可以包括視情況存在之交聯劑。交聯劑通常具有兩個或兩個以上矽烷基(亦即反應性矽烷基為具有至少一個羥基或可水解基團的基團)。交聯劑之此等矽烷基可與氟化矽烷中未與矽質基板反應的任何反應性矽烷基反應。或者，交聯劑之第一基團可與矽質基板反應且交聯劑之第二

基團可與氟化矽烷之反應性矽烷基反應。在此替代反應中，交聯劑可用作氟化矽烷與矽質基板之間的連接基團。

一些交聯劑具有多個反應性矽烷基。一些交聯劑可以為具有多個矽烷基之聚合物。一種所述聚合物為聚(二乙氧基矽烷)。其他交聯劑可具有式(XII)或式(XIII)。



(VII)



(VIII)

在式(VII)或(VIII)中，各 R^3 或 R^6 獨立為羥基或可水解基團且各 R^4 或 R^7 獨立為不可水解基團。式(VII)中之變數 y 為0至3範圍內之整數(亦即0、1、2或3)。式(VIII)中之變數 z 為0至2範圍內之整數(亦即0、1或2)。式(VIII)中之基團 R^5 為具有1至10個碳原子，1至6個碳原子，1至4個碳原子或1至3個碳原子的伸烷基。伸烷基 R^5 可以為直鏈、分支鏈、環狀或其組合。

式(VII)或(VIII)中之各 R^3 或 R^6 基團分別為羥基或可水解基團。此基團可與氟化矽烷中之剩餘反應性矽烷基反應。多個該等 R^3 或 R^6 基團與多個氟化矽烷反應可導致氟化矽烷交聯。或者，一個所述基團亦可與矽質基板表面反應且另一所述基團可與氟化矽烷反應以將氟化矽烷共價連接至矽質基板。適合可水解基團 R^3 或 R^6 基團包括(例如)烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵基。

適合烷氧基 R^3 或 R^6 基團具有式 -OR^a ，其中 R^a 為具有1至10個碳原子，1至6個碳原子，1至4個碳原子，1至3個碳原子或1至2個碳原子的烷基。烷氧基之烷基部分可以為直鏈、分支鏈、環狀或其組合。在式(I)之許多實施例中，各 R^3 或 R^6 基團為具有1至4個碳原子或1至3個碳原子的烷氧基。

適合芳氧基 R^3 或 R^6 基團具有式-OAr，其中Ar為芳基。芳基為具有至少一個碳環芳環的單價基團。額外碳環可稠合至該芳環。任何額外環可以為不飽和、部分飽和或飽和的。芳氧基之芳基部分通常具有6至12個碳原子或6至10個碳原子。在許多實施例中，芳氧基為苯氧基。

適合芳烷氧基 R^3 或 R^6 基團具有式-OR^b-Ar。基團R^b為具有1至10個碳原子、1至6個碳原子或1至4個碳原子的二價伸烷基且芳基部分具有6至12個碳原子或6至10個碳原子。伸烷基可以為直鏈、分支鏈、環狀或其組合。基團Ar為具有至少一個碳環芳環的芳基。額外碳環可稠合至該芳環。任何額外環可以為不飽和、部分飽和或飽和的。芳基通常具有6至12個碳原子或6至10個碳原子。芳基通常為苯基。

適合醯氧基 R^3 或 R^6 基團具有式-O(CO)R^c，其中R^c為烷基、芳基或芳烷基。基團(CO)表示羰基。適合烷基R^c基團通常具有1至10個碳原子、1至6個碳原子或1至4個碳原子。烷基可以為直鏈、分支鏈、環狀或其組合。適合芳基R^c基團為碳環且具有至少一個芳環。額外碳環可稠合至該芳環。任何額外環可以為不飽和、部分飽和或飽和的。芳基通常具有6至12個碳原子或6至10個碳原子。芳基通常為苯基。適合芳烷基R^c基團通常具有含1至10個碳原子、1至6個碳原子或1至4個碳原子的伸烷基及含6至12個碳原子或6至10個碳原子的芳基。芳烷基之伸烷基部分可以為直鏈、分支鏈、環狀或其組合。芳烷基之芳基部分具有至少一個碳環芳環。額外碳環可稠合至該芳環。任何額外環可以為不飽和、部分飽和或飽和的。芳基通常具有6至12個碳原子或6至10個碳原子。芳烷基之芳基部分通常為苯基。

適合鹵基 R^3 或 R^6 基團包括(但不限於)溴基、碘基或氟基。鹵基通常為氟基。

式(VII)或(VIII)中之各 R^4 或 R^7 基團分別為不可水解基團。許多不

可水解基團為烷基、芳基及芳烷基。適合烷基 R^4 或 R^7 基團包括具有1至10個碳原子、1至6個碳原子或1至4個碳原子的基團。烷基可以為直鏈、分支鏈、環狀或其組合。適合芳基 R^4 或 R^7 基團為碳環且具有至少一個芳環。額外碳環可稠合至該芳環。任何額外環可以為不飽和、部分飽和或飽和的。芳基通常具有6至12個碳原子或6至10個碳原子。芳基通常為苯基。適合芳烷基 R^4 或 R^7 基團通常具有含1至10個碳原子、1至6個碳原子或1至4個碳原子的伸烷基及含6至12個碳原子或6至10個碳原子的芳基。芳烷基之伸烷基部分可以為直鏈、分支鏈、環狀或其組合。芳烷基之芳基部分具有至少一個碳環芳環。額外碳環可稠合至該芳環。任何額外環可以為不飽和、部分飽和或飽和的。芳基通常具有6至12個碳原子或6至10個碳原子。芳烷基之芳基部分通常為苯基。

交聯劑之實例包括(但不限於)四烷氧基矽烷，諸如四乙氧基矽烷 (TEOS)及雙(三乙氧基矽烷基)乙烷。

若包括於可固化塗料組合物中，則交聯劑與氟化矽烷之重量比(交聯劑:氟化矽烷)通常為至少0.5:100，至少1:100，至少2:100或至少5:100。重量比可至多為30:100，至多為20:100或至多為10:100。舉例而言，交聯劑與氟化矽烷之重量比可在0.5:100至30:100之範圍內，在1:100至20:100之範圍內或在1:100至10:100之範圍內。

任何塗料組合物可以包括視情況存在的溶劑，一般亦即氟化溶劑。氟化溶劑通常可與氟化矽烷混溶或與氟化矽烷及氟化聚醚油兩者混溶。氟化溶劑可以包括(但不限於)全氟化烴，諸如全氟己烷、全氟庚烷及全氟辛烷；氟化烴，諸如五氟丁烷、全氟己基乙烯($C_6F_{13}CH=CH_2$)、全氟丁基乙烯($C_4F_9CH=CH_2$)、 $C_4F_9CH_2CH_3$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_3$ 、 $C_6F_{13}H$ 、 $C_2F_5CH=CHC_4F_9$ 或2,3-二氫十氟戊烷；氫氟醚，諸如甲基全氟丁基醚、乙基全氟丁基醚、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ 及 $C_2F_5CF=CF(OC_2H_5)C_2F_5$ ；及其組合。一些氫氟醚以商標名稱3M

NOVEC™ ENGINEERED FLUID (例如3M NOVEC™ ENGINEERED FLUID 7000、7100、7200、7200DL、7300、7500、71DE及71DA)購自3M公司(Saint Paul, MN)。

氟化溶劑可含有少量視情況存在的可與氟化溶劑混溶之有機溶劑。舉例而言，溶劑(亦即氟化溶劑加視情況存在之有機溶劑)可以包括以溶劑總重量計至多約10重量%，至多約8重量%，至多約6重量%，至多約4重量%，至多約2重量%或至多約1重量%有機溶劑。與氟化溶劑組合之適合有機溶劑包括(但不限於)脂族醇，諸如甲醇、乙醇及異丙醇；酮，諸如丙酮及甲基乙基酮；酯，諸如乙酸乙酯及甲酸甲酯；醚，諸如乙醚、異丙醚、甲基第三丁基醚及二丙二醇單甲醚(DPM)；氯化烴，諸如反-二氯乙烯；烷烴，諸如庚烷、癸烷及其他石蠟族(亦即烯系)有機溶劑。較佳有機溶劑通常包括脂族醇，諸如乙醇及異丙醇。

若向塗料組合物中添加溶劑(亦即氟化溶劑加任何視情況存在的有機溶劑)，則可使用任何適合量之該溶劑。通常，塗料組合物之其他組分(諸如氟化矽烷)溶解於該溶劑中。亦可選擇溶劑之量以提供向矽質基板施用可固化塗料組合物所需之黏度。一些實例塗料組合物含有至多約50重量%，至多約60重量%，至多約70重量%，至多約75重量%，至多約80重量%，至多約90重量%，至多約95重量%，至多約98重量%或至多約99.9重量%溶劑。一些實例可固化塗料組合物含有至少約1重量%，至少約5重量%，至少約10重量%，至少約15重量%，至少約20重量%，至少約25重量%或至少約30重量%溶劑。舉例而言，可固化塗料組合物可以包括約1至約99.9重量%，約1至約95重量%，約5至約90重量%，約10至約90重量%，約20至約90重量%，約30至約90重量%，約40至約90重量%，約50至約90重量%，約50至約85重量%或約60至約85重量%溶劑。

在一些實施例中，聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗料組合物可以包括式(I)之氟化矽烷及氟化溶劑的濃縮物形式提供。濃縮物含有以濃縮物總重量計至多約99重量%，至多約98重量%，至多約95重量%，至多約90重量%，至多約85重量%，至多約80重量%，至多約75重量%或至多約70重量%氟化溶劑。

在一些實施例中，聚合塗層組合物中包括視情況存在之濕氣固化催化劑。適合濕氣固化催化劑為可溶於聚合塗層組合物(例如氟化溶劑或氟化溶劑加視情況存在之有機溶劑的組合)中之催化劑，且可以包括(例如)氨、N-雜環化合物、單烷基胺、二烷基胺或三烷基胺；有機酸或無機酸；金屬羧酸鹽；金屬乙醯基丙酮酸鹽錯合物；金屬粉末；過氧化物；金屬氯化物；有機金屬化合物及其類似物，及其組合。使用時，濕氣固化催化劑以可溶於可固化塗料組合物中之量使用。在一些實施例中，濕氣固化劑以可固化塗料組合物之總重量計以下範圍內的量存在：約0.1至約10重量%，約0.1至約5重量%或約0.1至約2重量%。

可用作濕氣固化催化劑之實例N-雜環化合物包括(但不限於)：1-甲基哌嗪、1-甲基哌啶、4,4'-三亞甲基二哌啶、4,4'-三亞甲基-雙(1-甲基哌啶)、重氮基雙環[2.2.2]辛烷、順-2,6-二甲基哌嗪及其類似物，及其組合。可用作濕氣固化催化劑之實例單烷基胺、二烷基胺及三烷基胺包括(但不限於)甲胺、二甲胺、三甲胺、苯基胺、二苯基胺、三苯基胺、DBU (亦即1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯)、DBN (亦即1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯)、1,5,9-三氮雜環十二烷、1,4,7-三氮雜環壬烷及其類似物，及其組合。可用作濕氣固化催化劑之實例有機酸或無機酸包括(但不限於)乙酸、甲酸、三氟甲磺酸、三氟乙酸、全氟丁酸、丙酸、丁酸、戊酸、順丁烯二酸、硬脂酸、檸檬酸、鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸、氯酸、次氯酸及其類似物，及其組合。

在另一態樣中，提供一種物品，其含有a)矽質基板及b)與矽質基板相鄰之可固化塗料組合物層。聚合塗層組合物為本文中所述之任一種塗料組合物。

矽質基板包括由含有分佈於整個基板中之矽的多種材料形成之基板。矽質基板之實例包括(但不限於)：玻璃、陶瓷材料、塗釉陶瓷材料、混凝土、灰漿、水泥漿及天然石或人造石。矽質基板可以為例如電子顯示器之部分(例如電子顯示器的外表面，諸如觸控式螢幕)、鏡子、窗戶、擋風玻璃、瓷磚、淋浴間、盥洗室、水槽或其類似物。在許多實施例中，矽質基板為透明的，意謂人類肉眼可看穿矽質基板。透明基板可清澈或有色。

在另一態樣中，提供一種製造氟化表面之方法。該方法包括提供矽質基板及接近該矽質基板安置塗料組合物。可使用本文所述之任何塗料組合物。該方法另外包括使塗料組合物與矽質基板之表面反應形成塗層組合物。矽質基板上之塗層組合物可以提供例如耐磨表面、容易清潔之表面、具有良好觸覺反應之表面(亦即手指可以容易地滑過表面)或其組合。

包括本發明六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物的塗料可施用於多種基板(尤其硬基板)以賦予其拒油性、拒水性及拒污性。聚合塗層組合物可使用任何適合施用法施用至矽質基板。在一些實施例中，使用氣相沈積法施用聚合塗層組合物。在其他實施例中，使用諸如噴塗、刮刀塗法、浸塗、旋塗、彎月面塗覆或其類似方法之技術施用塗料組合物。

氣相沈積法可單獨使用或與其他施用法組合使用。在一些實施例中，六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物氣相沈積於矽質基板上。溶液可如下文所述使用諸如噴塗、刮刀塗法、浸塗、旋塗或彎月面塗覆的多種塗佈法施用。

當使用氣相沈積來沈積六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物時，矽質基板通常置於真空室內。壓力降低後，氟化矽烷在真空室內氣化。六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物可置於坩堝中或吸入在真空室中加熱之多孔粒中。氣相沈積所用之條件視六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物的分子量而定。在一些實施例中，沈積期間之壓力小於約 10^2 托(torr)，小於約 10^3 托，小於約 10^4 托或小於約 10^5 托。若塗料組合物中包括氟化溶劑，則氟化溶劑通常隨著真空室中壓力降低而移除。基於所沈積材料之沸點選擇塗覆溫度。通常，選擇等於或高於沸點但低於分解溫度之塗覆溫度。適合溫度通常為至少約 100°C ，至少約 150°C ，至少約 200°C 或至少約 250°C 。

當使用諸如噴塗、刮刀塗法、浸塗、旋塗或彎月面塗覆之塗覆技術時，塗料組合物通常包括氟化溶劑。塗料組合物之固體百分比一般經選擇以提供適於特定施用法的溶液黏度且溶解塗料組合物之多種組分(諸如氟化矽烷)。在許多施用法中，固體百分比不大於約50重量%，不大於約40重量%，不大於約30重量%，不大於約25重量%，不大於約20重量%，不大於約15重量%，不大於約10重量%或不大於約5重量%。固體百分比一般為至少約0.1重量%，至少約1重量%，至少約2重量%或至少約5重量%。固體包括六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物及溶解或懸浮於氟化溶劑中的任何其他材料。

聚合塗層組合物一般在室溫(在約 15°C 至約 30°C 之範圍內或在約 20°C 至約 25°C 之範圍內)下施用至矽質基板。或者，塗料組合物可施用至已在高溫(諸如在約 40°C 至約 300°C 之範圍內，在約 50°C 至約 200°C 之範圍內或在約 60°C 至約 150°C 之範圍內)下預熱之矽質基板。

可以全氟聚醚矽烷塗料組合物處理之適合基板包括具有硬表面之基板，該硬表面較佳具有能夠與六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物反應的官能基。基板表面之該反應性較佳由活性氫原子提供。當不存在

該等活性氫原子時，基板可首先在含有氧之電漿中或在電暈氛圍中處理以使其具有反應性。

基板之處理導致賦予所處理表面較低土壤留持性，且由於所處理表面之拒油性及拒水性而更容易清潔。儘管長期暴露或使用及重複清潔，但此等所要特性由於可以藉由本發明之組合物獲得之處理表面的高度耐久性而得以維持。

在施用本發明組合物之前可以清潔基板，從而獲得最佳特徵，尤其耐久性。亦即，待塗覆之基板表面在塗覆之前應實質上不含有機污染物。清潔技術視基板類型而定且包括例如使用有機溶劑(諸如丙酮或乙醇)之溶劑洗滌步驟。

在另一態樣中，提供含有a)矽質基板及b)與矽質基板相鄰之塗料組合物層的物品。塗層組合物包括塗料組合物與矽質基板之表面的反應產物。本文所述之任何塗料組合物可用於形成該塗層組合物。

如本文所用，術語「固化」係指六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物的矽烷基與矽質基板之反應。如本文所用，術語「固化塗層組合物」係指已經歷固化之塗層組合物。固化反應導致形成-Si-O-Si-基團且導致六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物共價連接至矽質基板。在此矽氧烷基團中，一個矽原子來自六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物的矽烷基且另一聚矽氧原子來自矽質基板。

使用任何方法施用後，聚合塗層組合物可經乾燥以移除溶劑，接著在環境溫度(例如在約15°C至約30°C之範圍內或在約20°C至約25°C之範圍內)下或在高溫(例如在約40°C至約300°C之範圍內，在約50°C至約250°C之範圍內，在約50°C至約200°C之範圍內，在約50°C至約175°C之範圍內，在約50°C至約150°C之範圍內，在約50°C至約125°C之範圍內或在約50°C至約100°C之範圍內)下固化持續足以發生固化之時間。樣品通常在固化溫度下保持至少約10分鐘，至少約20分

鐘，至少約30分鐘，至少約40分鐘，至少約1小時，至少約2小時，至少約4小時或至少約24小時。乾燥及固化步驟可以藉由調整溫度同時發生或分別發生。

固化通常在一些水存在下發生。通常存在足夠水以使上述可水解基團水解，從而縮合形成-Si-O-Si-基團(且藉此可實現固化)。在矽質基板表面上，在可固化塗料組合物中或其組合的氛圍(例如相對濕度為約20%至約70%的氛圍)中可存在水。

固化之塗層可具有任何所要厚度。厚度通常在約2至約20奈米之範圍內。舉例而言，厚度可在約2奈米至約20奈米之範圍內，約2奈米至約10奈米之範圍內或約4奈米至約10奈米之範圍內。

具有本發明聚合塗層組合物之物品相較於未經塗覆之矽質基板通常具有改良之耐磨性。經塗覆矽質基板可經鋼絲絨(例如能夠擦傷玻璃表面之第0000號鋼絲絨)研磨同時保持固化塗層之拒水性及/或拒油性。經塗覆矽質基板相較於未經塗覆之矽質基板通常具有較低摩擦係數。此較低之摩擦係數可有助於改良經塗覆矽質基板之耐磨性。

具有本發明聚合塗層組合物之物品提供良好觸覺反應。亦即，手指可以容易地滑過物品表面。當物品用於電子顯示器(諸如觸控式螢幕)時，此尤其合乎需要。

物品具有容易清潔之表面。此容易清潔之表面藉由在可固化塗料組合物中使用氟化材料來提供。具有固化塗層組合物之物品表面傾向於疏水的。水接觸角通常等於至少約85度，至少約90度，至少約95度，至少約100度，至少約105度，至少約110度或至少約115度。

在一個實施例中，以本發明組合物塗覆之物品為消費性電子裝置。消費性電子裝置包括(但不限於)個人電腦(攜帶型及桌上型)；平板(tablet或slate)型計算裝置；手持型電子及/或通信裝置(例如智慧型手機、數位音樂播放器、多功能裝置等)；功能包括創建、儲存或消

耗數字媒體之任何裝置；或任何消費性電子產品中的任何組件或子組件。

提供多個項目：可固化塗料組合物、包括可固化塗料組合物之物品、包括固化塗層組合物之物品及製造具有固化塗層組合物之物品的方法。

實例

藉由以下實例進一步說明本發明之目的及優勢，但此等實例中陳述之特定材料及其量以及其他條件及細節不應解釋為過度限制本發明。此等實例僅用於說明性目的且不欲限制隨附申請專利範圍之範圍。

材料

除非另外說明，否則所有溶劑均為獲自商業來源之標準試劑級且未經進一步純化即使用。

「漂浮玻璃板」係指獲自 Cardinal Glass Industries (Eden Prairie, MN, USA) 之漂浮玻璃拼片。玻璃板的一側具有錫表面層。

「化學強化玻璃板」係指獲自 Corning Incorporated 之鹼性鋁矽酸鹽玻璃。

「HFPO」係指六氟環氧丙烷。

「PF-5060DL™」係指以商標名稱 3M PERFORMANCE FLUID PF-5060DL™ 購自 3M Company (Saint Paul, MN, USA) 的完全氟化液體。

「NOVEC™ 7100」係指以商標名稱 3M NOVEC™ ENGINEERED FLUID 7100 購自 3M Company (Saint Paul, MN, USA) 的氫氟醚溶劑。

「NOVEC™ 7200DL」及「NOVEC™ 7200」係指以商標名稱 3M NOVEC™ ENGINEERED FLUID 7200DL 及 3M NOVEC™ ENGINEERED FLUID 7200 購自 3M Company (Saint Paul, MN, USA) 的

氫氟醚溶劑。

「NOVEC™ 7300」係指以商標名稱3M NOVEC™ ENGINEERED FLUID 7300購自3M Company (Saint Paul, MN, USA)的氫氟醚溶劑。

沈積法

使用兩種類型之玻璃板進行測試：漂浮玻璃或化學強化玻璃。其在整個實例部分將稱為「漂浮玻璃」或「化學強化玻璃」。

當製備漂浮玻璃板樣品時，在UV光下使用螢光識別各帶有錫表面層之玻璃板基板的側面且標記為「後側」。根據下文所述實例之塗層僅沈積於玻璃板(基板)的前側或空氣側。

當製備化學強化玻璃板樣品時，玻璃的兩側皆具有相同組合物且不要求識別「前側」或「後側」。

在使用前，所有類型之玻璃板基板均藉由一或多種方法清潔。

第一種方法包括使用異丙醇(IPA)濕潤玻璃表面且使用軟織布(以商標名稱SPEC-WIPE 4 (目錄號21912-046)購自VWR North America (Batavia, IL, USA))擦拭所有表面(包括玻璃板邊緣)。

第二種方法包括將玻璃板基板在4份濃硫酸與1份30%過氧化氫的加熱至100°C的攪拌混合物中浸漬10分鐘。自清潔混合物移除後，玻璃板置於去離子水浴中，接著在去離子水流下沖洗。玻璃板接著在氮氣流下乾燥且在約30分鐘內塗覆。

第三種方法包括將玻璃板基板在1份30%氫氧化銨、2份30%過氧化氫與20份去離子水的攪拌混合物中浸漬10分鐘。將混合物加熱至約50°C。自清潔混合物移除後，玻璃板置於去離子水浴中，接著在去離子水流下沖洗。玻璃板接著在氮氣流下乾燥且在約30分鐘內塗覆。

塗料使用噴槍施用，該噴槍以零件號RG-3L-3S購自Anest Iwata (Yokohama, Japan)。施用足夠流體來完全塗覆玻璃表面。噴塗後，經塗覆玻璃板在加熱至至少135°C的烘箱中固化歷時以下各實例中規定

的時間。固化後，使經塗覆玻璃板冷卻且在任何隨後測試之前先靜置至少16小時。

量測接觸角之方法

如以下實例中所述使用如上文所述之沈積法製備經塗覆之基板。

經塗覆基板以異丙醇(IPA)濕潤之織布(以商標名稱SPEC-WIPE 4™ (目錄號21912-046)購自VWR North America (Batavia, IL, USA))擦拭。在量測水(H₂O)接觸角及十六烷(HD)接觸角(分別使用水及十六烷作為潤濕液體)之前蒸發IPA。

原樣使用試劑級十六烷及濾過之去離子水在以產品編號DSA 100S獲自Kruss GmbH (Hamburg, Germany)的Kruss視訊接觸角分析器上進行量測。所報導值為至少3滴之量測值的平均值。靜態水接觸角量測所用滴體積為5微升且靜態十六烷接觸角量測所用滴體積為4微升。

量測磨耗之方法

使用獲自Taber Industries of North Tonawanda (NY, USA)之TABER 5900線性研磨機進行兩個磨耗測試法中之一者。

第一磨耗測試法包括使用獲自Taber Industries之1吋直徑的圓形鋁工具。將鋼絲絨(第0000號)切割成約1吋×1吋的正方形且使用雙面膠帶固定至磨耗工具。

第二磨耗測試法包括使用獲自Taber Industries之1公分×1公分正方形工具。鋼絲絨(能夠擦傷玻璃表面之第0000號)切割成約20毫米×40毫米尺寸，摺疊一次且置於正方形工具與待測試之經塗覆玻璃基板之間。鋼絲絨顆粒經對準使得顆粒與線性磨耗方向平行。

樣品以至少1,000次循環的增量，以60次循環/分鐘(1次循環由向前擦拭繼之以向後擦拭組成)之速率，以2.5牛頓(使用上述第一磨耗

法)或10牛頓(N)(使用上述第二磨耗法)之力及70毫米之行程長度研磨。在各1000次磨耗循環(或另外規定)後，用IPA清潔經塗覆基板。進行水與十六烷(HD)接觸角量測。同一經塗覆基板再次使用IPA清潔且再進行1000次磨耗循環(或另外規定)。使用第一或第二磨耗法研磨既定樣品組，其不使用方法組合研磨。

量測摩擦係數之方法

在經塗覆玻璃基板上使用ASTM D1894-08 (Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting)中所述之方法的修正量測摩擦係數(CoF)。

使用Extended Capability Slip/Peel Tester，型號# SP-102B-3M-90 (Instrumentors, Inc., Strongsville, OH)獲得對CoF之量測。使此件設備處於維持在70 +/- 3°F及50 +/- 5 %RH下的恆溫恆濕測試室中。

如上文所述使用第一方法繼之以第二方法清潔漂浮玻璃塊(5吋×10吋×0.125吋)。接著如上文所述塗覆且固化清潔之基板。將經塗覆基板置於恆溫恆濕測試室中且在測試之前平衡至少18小時。

使用來自Rogers Corporation (Rogers, CT)之Poron® ThinStick聚胺基甲酸酯發泡體p/n 4790-92TS1-12020-04作為黏附於拖運器之材料(依據測試法程序)，該拖運器與經塗覆之玻璃基板接觸。將發泡體塊切割成正方形(2.5吋×2.5吋)，且置於恆溫恆濕測試室中且在測試之前平衡至少18小時。

遵照ASTM D1894-08中所述之程序量測CoF。使用雙面膠帶將經塗覆基板黏附於平面，經塗覆側向上。使用雙面膠帶將發泡體黏附於拖運器(發泡體側向上)。將附著有發泡體之拖運器置於經塗覆基板上且如ASTM中所述進行量測，使拖運器保持固定且使平面在12吋/分鐘之速率下移動。所報導CoF資料係基於使用同一發泡體塊及同一經塗覆基板的至少3次連續量測值之平均值。各經塗覆基板使用新的發泡

體塊。

製備1：製備HFPO衍生之甲酯

根據美國專利第3,250,808號(Moore等人)中所述之方法藉由六氟環氧丙烷在二乙二醇二甲醚溶劑中由金屬氟化物起始之寡聚反應來製備甲酯 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)OCH_3$ ，其中變數 a 之平均值在4至100的範圍內，該專利之描述以引用的方式併入本文中。產物藉由蒸餾純化以移除低沸點組分。製備若干不同數目平均分子量材料且遵照以下製備實例中所述之化學過程轉化為相應烯丙基醚。

除Moore等人所述之溶劑外亦可使用其他溶劑，包括如S. V. Kostjuk等人在*Macromolecules*, 42, 612-619 (2009)中所述之六氟丙烯、1,1,1,3,3-五氟丁烷及1,3-雙(三氟甲基)苯。

或者，甲酯亦可如以下製備2中所述自相應市售羧酸製備。

製備2：自HFPO衍生之羧酸製備HFPO衍生之甲酯

將 KRYTOX 157FS(H) (249.9 公克，0.042 莫耳， $M_N=5900$ ， $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CO_2H$ ，獲自E. I. Du Pont de Nemours & Co. (Wilmington, DE, USA))及二甲基甲醯胺(5.0公克，0.069莫耳)添加至500 mL三頸圓底燒瓶中，該燒瓶裝備有頂置式攪拌器及水冷凝器，該水冷凝器頂部具有通向乾燥氮氣源及含有稀碳酸鉀水溶液之洗滌器之氮氣三通閥。混合物加熱至75°C，接著藉由經燒瓶之第三頸抽吸添加亞硫醯氨(10.1公克，0.085莫耳，獲自Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)。(可使用等效量之乙二醯氨取代亞硫醯氨，反應在65°C進行)。觀測到氣體逸出，且反應物在75°C再攪拌16小時。產物為HFPO衍生之羧酸醯氨。

此時間結束時，向反應混合物中添加甲醇(25 mL)以將HFPO衍生之羧酸醯氨轉化為甲酯。反應混合物在75°C再攪拌1小時。混合物冷卻後，分離所得兩相系統。下部產物相溶解於PF-5060DL (200 mL)中且以

丙酮(25 mL)洗滌一次。溶液經具有GORE-TEX法過濾介質之DRYDISK分離膜(獲自Horizon Technology, Inc. (Salem, NH, USA))過濾。藉由旋轉蒸發移除溶劑，獲得 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CO_2CH_3$ ，產率超過98%。

製備3：自HFPO衍生之甲酯製備HFPO衍生之醇

將 HFPO 衍生之甲酯 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CO_2CH_3$ ($M_N=5900$ ，195.5公克，0.033莫耳)、NOVEC™ 7100 (293公克)及四氫呋喃(60公克)置於裝備有頂置式攪拌器之1 L三頸圓底燒瓶中。溶液在冰浴中冷卻至約3°C。向溶液中添加獲自Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA)之硼氫化鈉(5.16公克，0.136莫耳)。當溫度達到1°C時，添加無水甲醇(4.4公克)。

隨後以約1小時間隔再添加三份甲醇(每次約4.4公克)，接著在添加最後一份甲醇裝料後經約16小時使反應混合物升溫至室溫。反應混合物接著在冰浴中冷卻至約1°C且添加額外甲醇(17.5公克)。攪拌混合物30分鐘，接著使其升溫至室溫。接著添加NOVEC™ 7100 (101公克)及冰乙酸(2.1公克)獲得pH值在6至9範圍內之混合物。添加額外乙酸直至pH值達到約5，總共33公克。接著添加去離子水(200 mL)，且將燒瓶內容物轉移至分液漏斗。移除下部相且以200 mL水洗滌。分離下部有機相，經硫酸鎂乾燥，且過濾。藉由旋轉蒸發移除溶劑，獲得193公克高純度產物醇 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OH$ 。

製備4：自HFPO衍生之醇製備HFPO衍生之烯丙基醚

將 HFPO 衍生之醇 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OH$ ($M_N=5900$ ，181公克，0.031莫耳)及NOVEC™ 7200 (360公克)置於裝備有頂置式攪拌器的1 L三頸圓底燒瓶中。添加氫氧化鉀(4.33公克，0.066莫耳)於去離子水(7公克)中之溶液及溴化四丁銻(2公克)。反應混合物加熱至63°C持續30分鐘。接著添加烯丙基溴(9.3公克，0.076莫

耳)且反應混合物在63°C保持約16小時。接著將冷卻之反應混合物轉移至分液漏斗終且分離及丟棄水相。有機相以250 mL約2N鹽酸水溶液洗滌，接著以50 mL氯化鈉飽和水溶液洗滌。接著分離下部有機相，經硫酸鎂乾燥，且過濾。接著添加矽膠(15公克)，簡單攪拌溶液，且藉由過濾移除矽膠。藉由在真空(60°C，1.3 kPa (10托))下旋轉蒸發移除溶劑，獲得173公克約94重量%純度之烯丙醚產物 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ ，其仍含有一些初始物質醇。

重複反應，但具有以下改變：來自上述反應的173公克94%純度之HFPO衍生之烯丙醚產物(含有6% HFPO衍生之醇起始物質)、NOVEC™ 7200 (347公克)、去離子水(12.5公克)中之氫氧化鉀(9.8公克，0.149莫耳)、溴化四丁銨(4公克)及烯丙基溴(23.9公克，0.195莫耳)。反應物在45°C保持16小時。自結晶固體傾析出反應混合物且置於分液漏斗中。移除水層及少量上部油性層。藉由在減壓下旋轉蒸發移除溶劑及任何過量之揮發性試劑，且混合物在90°C，10托下保持1小時。混合物再溶解於NOVEC™ 7200 (500 mL)中且過濾。添加矽膠(25公克)且攪拌混合物30分鐘。藉由過濾移除矽膠且藉由在65°C，1.3 kPa(10托)下旋轉蒸發移除溶劑，獲得173公克HFPO衍生之烯丙醚產物，其不含有HFPO衍生之醇初始物質。

比較樣品A1：製備HFPO衍生之硫醚矽烷($M_N=1450$)

實質上根據美國專利第7,294,731號(Flynn等人)所述之方法製備HFPO衍生之硫醚矽烷，其描述以引用的方式併入本文中。如下製備數目平均分子量等於1450公克/莫耳之HFPO衍生之硫醚矽烷。

在氮氣氛圍下，將 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ (40公克，0.028莫耳， $M_n=1250$)、 $HSC_3H_6Si(OCH_3)_3$ (11.1公克，0.056莫耳，獲自Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA))、乙酸乙酯(65 mL)、

NOVEC™ 7100 (65 mL)及2,2'-偶氮基雙(2-甲基丙腈) (0.13公克，以商標名稱VAZO 64獲自E. I. Du Pont de Nemours & Co. (Wilmington, DE, USA))在250 mL圓底燒瓶中組合，該燒瓶裝備有熱電偶溫度探針、磁力攪拌棒及水填充之冷凝器。反應容器中之氛圍接著使用與吸水器及乾燥氮氣源連接之Firestone閥與乾燥氮氣交換四次。反應混合物加熱至70°C且在彼溫度下保持16小時。藉由旋轉蒸發移除溶劑。藉由蒸餾(200毫托，40°C)移除過量矽烷且隨後添加PF-5060DL (300 mL)。此溶液接著以丙酮(150 mL)洗滌。分離下部含氟化合物相且藉由旋轉蒸發移除PF-5060DL，獲得39公克HFPO衍生之硫醚矽烷。

比較樣品A2：製備HFPO衍生之硫醚矽烷($M_N=3300$)

如下製備數目平均分子量等於3300公克/莫耳之HFPO衍生之硫醚矽烷。

在氮氣氛圍下， $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ (15.7公克，0.0051莫耳， $M_n=3100$)、 $HSC_3H_6Si(OCH_3)_3$ (4.0公克，0.02莫耳)、乙酸乙酯(45公克)、NOVEC™ 7100 (45公克)及2,2'-偶氮基雙(2-甲基丙腈) (0.1公克)在250 mL圓底燒瓶中組合，該燒瓶裝備有熱電偶溫度探針、磁力攪拌棒及水填充之冷凝器。反應容器中之氛圍接著使用與吸水器及乾燥氮氣源連接之Firestone閥與乾燥氮氣交換四次。反應混合物加熱至63°C且在彼溫度下保持64小時，此時反應物變得完全均勻。藉由旋轉蒸發移除溶劑且添加PF-5060DL (350 mL)。此溶液接著以丙酮(150 mL)洗滌。分離下部含氟化合物相，隨後藉由旋轉蒸發移除PF-5060DL，獲得12.6公克HFPO衍生之硫醚矽烷。

樣品A3：製備HFPO衍生之硫醚矽烷($M_N=5860$)

如下製備數目平均分子量等於5860公克/莫耳之HFPO衍生之硫醚矽烷。

在氮氣氛圍下， $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$

(24.9 公克，0.0044 莫耳， $M_n=5665$)、 $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (3.4 公克，0.018 莫耳)、乙酸乙酯(20 公克)、NOVEC™ 7200 (80 公克)及2,2'-偶氮基雙(2-甲基丙腈) (0.3 公克)在250 mL圓底燒瓶中組合，該燒瓶裝備有熱電偶溫度探針、磁力攪拌棒及水填充之冷凝器。反應容器中之氛圍接著使用與吸水器及乾燥氮氣源連接之Firestone閥與乾燥氮氣交換四次。反應混合物加熱至 65°C 且在彼溫度下保持16小時，此時反應物變得完全均勻。藉由旋轉蒸發移除溶劑且添加PF-5060DL (300 mL)。此溶液接著以丙酮(150 mL)洗滌。分離下部含氟化合物相，隨後藉由旋轉蒸發移除PF-5060DL，獲得23.7公克HFPO衍生之硫醚矽烷。此反應物中仍剩餘一些烯丙醚起始物質，所以將反應混合物溶解於NOVEC™ 7200 (100 mL)中且以 $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (10.0 公克，0.051 莫耳)及2,2'-偶氮基雙(2-甲基丙腈) (0.7 公克)處理，且如上文以氮氣噴射後，加熱至 65°C 且在彼溫度下保持16小時，隨後進行相同處理產生最終矽烷產物，其中烯丙醚完全消耗。

比較樣品B1：製備HFPO衍生之醚矽烷($M_N=2420$)

將HFPO衍生之烯丙醚 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($M_N=2300$ ，25 公克，0.0109 莫耳，實質上如上文針對 $M_N=5900$ 烯丙醚所述製備)及1,3-雙(三氟甲基)苯(50 mL，獲自TCI America (Portland OR, USA))置於100 mL圓底燒瓶中，該燒瓶裝備有熱電偶及冷凝器，該冷凝器頂部具有通向乾燥氮氣源及礦物油起泡器之玻璃三通閥。反應溶液接著加熱至 60°C ，且添加三氟矽烷(6.68 公克，0.049 莫耳，獲自Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA))。接著，鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物於二甲苯中之溶液經2小時(0.15 公克約2重量% Pt，獲自Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA))以三次每次約0.05 公克的增量添加至保持於 60°C 的溶液中。溶液再於 60°C 保持2小時。接著使均勻溶液冷卻至室溫，且真空移除過量矽

烷。接著向剩餘混合物中添加原甲酸三甲酯(14.2公克，0.134莫耳，獲自Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA))及甲醇(0.5公克)之溶液。混合物加熱至60°C持續十六小時。再添加15公克甲醇且混合物加熱至60°C持續45分鐘。溫溶液轉移至分液漏斗中且冷卻至室溫。分離下部相且藉由在減壓(50°C，2 kPa (15托))下旋轉蒸發移除矽烷中剩餘之少量溶劑，獲得20.3公克澄清HFPO衍生之醚矽烷($M_N=2420$) $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3$ 。

樣品B2：製備HFPO衍生之醚矽烷($M_N=5711$)

將如上文所述製備之HFPO衍生之烯丙醚 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ ($M_N=5588$ ，20.4公克，0.0037莫耳)及1,3-雙(三氟甲基)苯(50 mL)置於100 mL圓底燒瓶中，該燒瓶裝備有熱電偶及冷凝器，該冷凝器頂部具有通向乾燥氮氣源及礦物油起泡器之玻璃三通閥。接著將反應溶液加熱至60°C且添加三氯矽烷(5.6公克，0.041莫耳)。接著，鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物於二甲苯中之溶液(0.15公克約2重量% Pt)經3小時以三次每次約0.05公克的增量添加至溶液中。溶液再於60°C保持3小時。接著使均勻溶液冷卻至室溫，且真空移除過量矽烷。接著向剩餘混合物中添加原甲酸三甲酯(10.0公克，0.094莫耳)及甲醇(0.5公克)之溶液。混合物加熱至60°C持續十六小時。再添加10公克甲醇且混合物加熱至60°C持續45分鐘。溫溶液轉移至分液漏斗中且冷卻至室溫。分離下部相且藉由在減壓(50°C，2 kPa (15托))下旋轉蒸發移除矽烷中剩餘之少量溶劑，獲得16.8公克澄清HFPO衍生之醚矽烷($M_N=5711$) $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3$ 。

樣品C1：製備HFPO衍生之醚矽烷($M_N=7124$)

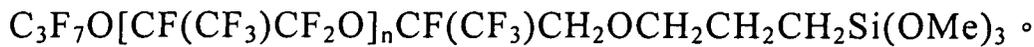
將如上文所述製備之HFPO衍生之烯丙醚 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ ($M_N=7002$ ，43.4公

克，0.0062莫耳)及1,4-雙(三氟甲基)苯(164公克，其可購自Alfa Aesar)置於500 mL圓底燒瓶中，該燒瓶裝備有熱電偶及冷凝器，該冷凝器頂部具有通向乾燥氮氣源及礦物油起泡器之玻璃三通閥。添加三氯矽烷(11.7公克，0.086莫耳)，接著將反應溶液加熱至60°C。接著，向溶液中添加鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物於二甲苯中之溶液(約0.4公克約2重量% Pt)且溶液在60°C保持16小時。接著使均勻溶液冷卻至室溫，且在真空下移除過量矽烷。接著向剩餘混合物中添加原甲酸三甲酯(9.1公克，0.085莫耳)且將混合物加熱至60°C持續十六小時。將溶液轉移至分液漏斗且添加甲醇(200 mL)。分離下部相且藉由在減壓(50°C，2 kPa (15托))下旋轉蒸發移除矽烷中剩餘之少量溶劑，獲得43.6公克澄清HFPO衍生之醚矽烷($M_N=7124$) $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3$ 。

樣品 C2：製備HFPO衍生之醚矽烷($M_N=14634$)

將如上文所述製備之HFPO衍生之烯丙醚 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ ($M_N=14500$ ，37.3公克，0.0026莫耳)及1,4-雙(三氟甲基)苯(166公克)置於500 mL圓底燒瓶中，該燒瓶裝備有熱電偶及冷凝器，該冷凝器頂部具有通向乾燥氮氣源及礦物油起泡器之玻璃三通閥。添加三氯矽烷(6.76公克，0.049莫耳)，接著將反應溶液加熱至60°C。接著，向溶液中添加鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物於二甲苯中之溶液(約0.4公克約2重量% Pt)且溶液在60°C保持16小時。接著使均勻溶液冷卻至室溫，且真空移除過量矽烷。接著向剩餘混合物中添加原甲酸三甲酯(5.3公克，0.05莫耳)且將混合物加熱至60°C持續十六小時。將溶液轉移至分液漏斗且添加甲醇(200 mL)。分離下部相且以甲醇(50 mL)洗滌兩次，將殘餘物溶解於NOVEC™ 7200中且藉由在減壓(50°C，2 kPa (15托))下旋轉蒸發移除溶劑，獲得37公克澄清HFPO衍生之醚矽

烷($M_N=14634$)



實例1：比較樣品A1與A2及樣品A3

除非另外說明，否則所有如下文所述之樣品均塗覆於根據上文所述方法(沈積法)清潔、固化及測試的漂浮玻璃基板上。樣品根據上文所述第二種方法清潔。

對於比較樣品A1 (CS A1)，以HFPO衍生之硫醚矽烷(MW 1450)於NOVEC™ 7200中之2.5公克20重量%溶液(以NOVEC™ 7300稀釋至總重量20公克)噴塗清潔之漂浮玻璃板基板。

對於比較樣品A2 (CS A2)，以HFPO衍生之硫醚矽烷(MW 3300)於NOVEC™ 7200中之2.5公克20重量%溶液(以NOVEC™ 7300稀釋至總重量20公克)噴塗清潔之漂浮玻璃板基板。

對於樣品A3，以HFPO衍生之硫醚矽烷(MW 5860)於NOVEC™ 7200中之2.5公克20重量%溶液(以NOVEC™ 7300稀釋至總重量20公克)噴塗清潔之漂浮玻璃板基板。

比較樣品A1與A2及樣品A3的所有樣品均在135°C 固化10分鐘。靜置後，清潔樣品且進行初始接觸角量測。接著根據上文所述之第一研磨測試法研磨樣品。在如上文所述之各1000次研磨測試循環後進行接觸角量測。測試結果概述於下表1中。

表1

	磨耗循環後的H ₂ O接觸角(度)				
	0	2500	5000	7500	10000
CS A1	111.1	108.5	99.7	96.8	80.5
CS A2	115.1	114.4	110.4	103	79.6
A3	115.7	114.7	110.3	107.6	90.3
	磨耗循環後的HD接觸角(度)				
	0	2500	5000	7500	10000
CS A1	74.5	70.6	68	58.7	46.3
CS A2	69.4	74.6	74.9	67.3	62.5
A3	68.1	71.6	70.7	68.7	69.4

表1顯示完成10,000次循環後，比較樣品A1及A2的水接觸角及HD接觸角相較於樣品A3之值顯著降低，樣品A3在測試完成時保持大部分塗覆效能。

實例2：比較樣品B1及樣品B2

除非另外說明，否則所有如下文所述之樣品均塗覆於根據上文所述方法(沈積法)清潔、固化及測試的漂浮玻璃基板上。樣品根據如上文所述第二種方法清潔。

對於比較樣品B1 (CS B1)，以HFPO衍生之醚矽烷(MW 2420)於NOVEC™ 7200中之2.5公克20重量%溶液(使用NOVEC™ 7300稀釋至總重量20公克)噴塗清潔之漂浮玻璃板基板。

對於樣品B2，以HFPO衍生之醚矽烷(MW 5711)於NOVEC™ 7200中之2.5公克20重量%溶液(以NOVEC™ 7300稀釋至總重量20公克)噴塗清潔之漂浮玻璃板基板。

所有樣品均在185°C固化60分鐘。靜置後，清潔樣品且進行初始接觸角量測。接著根據如上文所述之研磨測試法2研磨樣品。在如上文所述之各1000次研磨測試循環後進行接觸角量測。測試結果概述於下表2中。

表2

	磨耗循環後之H ₂ O接觸角(度)			
	0	1000	2000	3000
CS B1	116.2	114.5	45.0	45.0
B2	117.3	113.8	111.3	103.7
	磨耗循環後之HD接觸角(度)			
	0	1000	2000	3000
CS B1	73.0	71.0	15.0	15.0
B2	73.1	72.0	68.5	68.4

表2顯示在2000次循環完成時，CS B1的塗覆完全失敗，由45度之水接觸角及15度之HD接觸角表示。此等值與未經塗覆之玻璃上的接觸角一致。3000次循環後，B2顯示接觸角降低最少。

實例3：樣品C1及C2

除非另外說明，否則所有如下文所述之樣品均塗覆於根據上文所述方法(液相沈積)清潔、固化及測試的化學強化玻璃基板上。樣品根據如上文所述之方法1繼之以方法3清潔。

對於樣品C1，以HFPO衍生之醚矽烷(MW 7124)於NOVEC™ 7200中之2.5公克20重量%溶液(使用NOVEC™ 7300稀釋至總重量20公克)噴塗清潔之化學強化玻璃板基板。

對於樣品C2，以HFPO衍生之醚矽烷(MW 14634)於NOVEC™ 7200中之2.5公克20重量%溶液(以NOVEC™ 7300稀釋至總重量20公克)噴塗清潔之化學強化玻璃板基板。

所有C1及C2樣品均在185°C固化60分鐘。靜置後，清潔樣品且進行初始接觸角量測。接著根據如上文所述之研磨測試法2研磨樣品。在第一個2000次循環後進行接觸角量測，接著在完成如上文所述之3000次研磨測試循環後進行接觸角量測。測試結果概述於下表3中。

表3

	磨耗循環後之H ₂ O接觸角(度)		
	0	2000	3000
C1	118.8	105.2	98.7
C2	116.0	113.1	107.0
	磨耗循環後之HD接觸角(度)		
	0	2000	3000
C1	72.1	66.6	63.6
C2	77.8	71.8	70.1

表3顯示在完成3000次循環後，樣品C1與C2的水接觸角及HD接觸角降低皆最少。表3亦顯示分子量增加導致塗層耐久性得以改良。

實例4：比較樣品4A與4B及樣品4C

除非另外說明，否則所有如下文所述之樣品均係根據上文所述方法(液相沈積)塗覆於清潔的漂浮玻璃基板上、固化並測試。

比較樣品4A(CS 4A)為未經塗覆之漂浮玻璃。

比較樣品4B(CS 4B)以HFPO衍生之醚矽烷(MW 2420)於NOVEC™ 7200中之2.5公克20重量%溶液(以NOVEC™ 7300稀釋至總重量20公克)塗覆。

樣品4C以HFPO衍生之醚矽烷(MW 5711)於NOVEC™ 7200中之2.5公克20重量%溶液(以NOVEC™ 7300稀釋至總重量20公克)塗覆。

樣品4D以HFPO衍生之醚矽烷(MW 7112)於NOVEC™ 7200中之2.5公克20重量%溶液(以NOVEC™ 7300稀釋至總重量20公克)塗覆。

比較樣品4B及樣品4C與4D之經塗覆玻璃基板接著在185°C固化60分鐘。冷卻30分鐘後，將經塗覆玻璃基板置於控制溫度及濕度之房間內老化3天。量測摩擦係數且報導於表4中。

表4

	CoF (無量綱)
CS 4A	0.55
CS 4B	0.35
4C	0.30
4D	0.28

表4顯示施用不同分子量之塗料會改變摩擦係數。未經塗覆之漂浮玻璃的CoF最高，而經塗覆漂浮玻璃之CoF較低(且更合需要)。漂浮玻璃上適合之CoF小於約0.35。

儘管已參考特定實施例描述本發明，但熟習此項技術者將瞭解可以在不悖離本發明精神及範疇之情況下對形式及細節作出改變。

【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種用於玻璃基板之聚合塗層，其包含：
 - 六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物；
 - 其中該六氟環氧丙烷衍生之矽烷聚合物的分子量大於約5500；
 - 其中該聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層的水接觸角在10000次磨耗循環後降低小於約27%；
 - 其中該聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層的厚度為約2至約15奈米；且
 - 其中該聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層的摩擦係數常數小於約0.35。
2. 如請求項1之聚合塗層，其中該聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層的水接觸角在10000次磨耗循環後降低小於約25%。
3. 如請求項1之聚合塗層，其中該聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層的十六烷接觸角在10000次磨耗循環後降低小於約8%。
4. 如請求項3之聚合塗層，其中該聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層的十六烷接觸角在10000次磨耗循環後降低小於約6%。
5. 如請求項1之聚合塗層，其中該聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層的摩擦係數常數小於約0.32。
6. 如請求項1之聚合塗層，其中該聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層的分子量係以單個分子量為基準。
7. 如請求項1之聚合塗層，其中該聚合六氟環氧丙烷衍生之矽烷塗層的分子量係以一個以上的分子量為基準。
8. 如請求項1之聚合塗層，其中該聚合塗層係安置於消費性電子裝置上。