

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. *C08L 83/08* (2006.01) (45) 공고일자 2006년06월28일
 (11) 등록번호 10-0548658
 (24) 등록일자 2006년01월25일

| | | | |
|-----------|-----------------|-----------|-----------------|
| (21) 출원번호 | 10-1997-0065124 | (65) 공개번호 | 10-1998-0063670 |
| (22) 출원일자 | 1997년12월02일 | (43) 공개일자 | 1998년10월07일 |

(30) 우선권주장 196 49 954.2 1996년12월03일 독일(DE)

(73) 특허권자 테구사 악티엔케젤샤프트
 독일 40474 뒤셀도르프 베니히젠플라츠 1

(72) 발명자 프링스 알베르트-요하네스
 독일 79618 라인펠덴 뒤러슈트라쎄 50

호른 미카엘
 독일 79618 라인펠덴 마이젠탈 11

유스트 액크하르트
 독일 79618 라인펠덴 뒤러슈트라쎄 57

엔크너 페터
 독일 79618 라인펠덴 프리드리히-에베르트-슈트라쎄 8/22

몬키비쓰 야로슬라브
 독일 79618 라인펠덴 부르스텔슈트라쎄 2아

슈탄트케 부르크하르트
 독일 79540 뢉라흐 크리쇼나슈트라쎄 25

(74) 대리인
 이병호
 김영관
 신현문
 홍동오
 정상구
 이범래

심사관 : 홍성란

(54) 알콜을기재로하는플루오로알킬관능성오가노실록산함유조성물및이의제조방법

요약

본 발명은, 화학식 1의 플루오로알킬 관능성 오가노실란 하나 이상을 0 내지 120°C의 온도 범위에서 0.5 내지 24시간 동안 물과 함께 일염기성 약산 또는 다염기성 약산 또는 약염기, 또는 일염기성 약산 또는 다염기성 약산 및 약염기, 또는 산성 염 또는 염기성 염을 포함하는 알콜성 매질 속에서 철처히 혼합(여기서, 사용된 물과 사용된 알콕시실란은 몰 비가 2 내지 500:1이다)하면서 조절 가수분해함으로써 수득 가능한, 알콜을 기재로 하는 플루오로알킬 관능성 오가노실록산 함유 조성물에 관한 것이다.

화학식 1



상기 화학식 1에서,

R^1 은 탄소수 1 내지 9의 모노-, 올리고- 또는 과불소화된(perfluorinated) 알킬 그룹이거나, 모노-, 올리고- 또는 과불소화된 아릴 그룹이고,

Y 는 CH_2 , O 또는 S 그룹이며,

R^2 는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹이거나, 아릴 그룹이고,

R 은 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹이거나, 아릴 그룹이며,

m 은 0 또는 1이고,

x 는 0, 1 또는 2이며,

y 는 0, 1 또는 2이고, $(x+y)$ 는 2 이하이다.

또한, 본 발명은 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 알콜을 기재로 하는 플루오로알킬 관능성 오가노폴리실록산 함유 조성물, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

화학식 $R'-Si(R'')_3$ (여기서, R' 은 불소화된 유기 라디칼이고, R'' 은 염소 또는 메톡시 또는 에톡시 라디칼이다)의 오가노실란은 다양한 용도, 예를 들면, 표면에 소수성(hydrophobic) 및 소유성(oleophobic)으로 작용하는 층의 도포에 대한 용도를 갖고 있다. 이러한 피복물 및 함침물은 상용하는 제품에 대해, 예를 들면, 딥핑(dipping), 함침, 분무 또는 롤링(rolling) 공정에 의하여 제조될 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

표면, 통상적으로 유리 표면의 발유성 및 발수성 피복물(oil- and water-repellent coating)은 플루오로알킬알콕시실란을 사용하여 제조되는 것으로 공지되어 있다. 피복물은, 예를 들면, 판상 유리상의 방오성 처리로서 사용될 수 있다. 기술된 방법은 플루오로알킬알콕시실란과 함께 매우 미세한 무기 입자를 제조하여 이를 사용하는 콜-겔 공정을 기본으로 한다.

이러한 시스템의 적용은 기술적으로 고가이며, 통상적으로 복잡한 유기 용매 혼합물 및 첨가제를 사용한다. 게다가, 이러한 시스템은 염소를 포함하고, 또한 비교적 단시간 동안 사용하기에 적합할 뿐이다(유럽 공개특허공보 제0 658 525호, 유럽 공개특허공보 제0 629 673호 및 미국 특허 제5 424 130호).

위에 기술된 방법은 이의 용도면에서 및 경제성면에서 모두 고가인 콜-겔 공정을 기본으로 하므로, 이들의 상업적 이용은 현재까지 특정 분야에 한정되어 있었다. 또한, 지지체 표면에서의 이러한 플루오로알킬실란 함유 제형의 가공성 및 이에 따른 후속적인 효율성과 관련하여, 이들은 또한 실제로 더욱 광범위한 용도에 반하는 효과를 갖는 한정된 시간적 제한이 있다. 접착 작용의 부분적 손실 내지 완전한 손실 외에도, 플루오로알킬실란 함유 상의 느린 상 분리로부터 층상 부착이 발생할 수 있다.

따라서, 이러한 방법의 경우, 복잡한 도포 방법 및 또한, 불소화된 탄화수소 또는 플루오로하이드로카본과 같은 용매의 사용이 이러한 방법의 단점이다(유럽 공개특허공보 제0 491 251호, 유럽 공개특허공보 제0 493 747호).

더욱이, 공지된 용매를 기재로 하는 시스템의 경우, 몇몇 시스템은 가수분해되지 않은 상태에서 장기간 동안 안정함에도 불구하고, 가수분해된 형태에서는, 실란을 작용기의 중축합이 진행되어 최대 수 일로 제한된 효율을 특징으로 하는 것이 주목된다. 실란을 그룹 함량의 계속적인 감소 결과, 지지체 표면에 대한 가능한 화학적 접착 비율은 더욱 감소되고, 이는 후속적으로 지지체 표면에서 피복물의 불만족스러운 접착으로 나타난다.

따라서, 본 발명의 목적은 간단하고 경제적인 방법으로 제조될 수 있고, 염소를 실질적으로 함유하지 않으며, 더욱이 보다 장기간에 걸쳐 충분한 안정성을 갖고, 수행하기 용이한 함침 공정으로 지지체 표면에서 동시에 소수성 및 소유성 층을 제조할 수 있는 실란을 기재로 한 시스템을 제공하는 것이다.

위에 기술된 목적은 특허청구의 범위의 설명과 일치하는 본 발명에 따라 달성된다.

발명의 구성 및 작용

놀랍게도, 본 발명에 이르러, 화학식 1의 플루오로알킬 관능성 오가노실란 하나 이상을 0 내지 120°C에서 0.5 내지 24시간 동안 물과 함께 일염기성 약산 또는 다염기성 약산 또는 약염기, 또는 일염기성 약산 또는 다염기성 약산 및 약염기, 또는 산성 염 또는 염기성 염을 포함하는 알콜성 매질 속에서 철저히 혼합(여기서, 물과 화학식 1에 따른 알콕시실란은 2 내지 500:1의 몰 비로 사용된다)하면서 조절된 방법으로 가수분해하는 경우, 간단하고 경제적인 방법으로 수 개월 동안 안정한 무염소, 균질, 투명 용액으로서 Si 결합된 플루오로알킬 관능기를 포함하는 알콜을 기재로 한 오가노실록산 함유 조성물이 수득될 수 있음을 밝혀내었다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 은 탄소수 1 내지 9의 모노-, 올리고- 또는 과불소화된 알킬 그룹이거나, 모노-, 올리고- 또는 과불소화된 아릴 그룹이고,

Y 는 CH_2 , O 또는 S 그룹이며,

R^2 는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹이거나, 아릴 그룹이고,

R 은 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹이거나, 아릴 그룹이며,

m 은 0 또는 1이고,

x 는 0, 1 또는 2이며,

y는 0, 1 또는 2이고, (x+y)는 2 이하이다.

또한, 본 발명에 따른 조성물은 간단한 방법으로 지지체 표면의 동시에 소수성화 및 소유성화하는 현저한 작용을 수반하여 사용될 수 있다.

따라서, 본 발명은 알콜을 기재로 한 플루오로알킬 관능성 오가노실록산 함유 조성물에 관한 것으로, 당해 조성물은 화학식 1의 플루오로알킬 관능성 오가노실란 하나 이상을 0 내지 120°C의 온도에서 0.5 내지 24시간 동안 물과 함께 일염기성 약산 또는 다염기성 약산 또는 약염기, 또는 일염기성 약산 또는 다염기성 약산 및 약염기, 또는 산성 염 또는 염기성 염을 포함하는 알콜성 매질 속에서 철저히 혼합(여기서, 사용된 물과 사용된 알콕시실산은 물 비가 2 내지 500:1이다)하면서 조절된 가수분해함으로써 수득 가능하다.

화학식 1



상기 화학식 1에서,

R^1 은 탄소수 1 내지 9의 모노-, 올리고- 또는 과불소화된 알킬 그룹, 또는 모노-, 올리고- 또는 과불소화된 아릴 그룹이고,

Y 는 CH_2 , O 또는 S 그룹이며,

R^2 는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹, 또는 아릴 그룹이고,

R 은 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹, 또는 아릴 그룹이며,

m 은 0 또는 1이고,

x 는 0, 1 또는 2이며,

y 는 0, 1 또는 2이고,

단, $(x+y)$ 는 2 이하이다.

본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 pH 범위가 2 내지 12, 특히 바람직하게는 3 내지 10이고, 적합하게는 점도가 10,000mPa·s 미만이다. 본 발명에 따른 조성물 중의 알콜 함량은, 총 조성물의 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 40 내지 99.999중량%이고, 당해 조성물은 플루오로알킬 관능성 오가노실록산을, 조성물의 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.001 내지 30중량%, 특히 바람직하게는 0.01 내지 5중량%, 특별히 바람직하게는 0.1 내지 2중량%의 양으로 포함한다.

또한, 본 발명은 플루오로알킬 관능성 오가노실록산 함유 조성물의 제조방법에 관한 것이며, 이는 화학식 1의 플루오로알킬 관능성 오가노실란 하나 이상을 물과 함께 일염기성 약산 또는 다염기성 약산 또는 약염기, 또는 일염기성 약산 또는 다염기성 약산 및 약염기, 또는 산성 염 또는 염기성 염을 포함하는 알콜성 매질 속에서 철저히 혼합(여기서, 물과 알콕시실란은 2 내지 500:1의 물 비로 사용된다) 하면서 0 내지 120°C의 온도범위에서, 0.5 내지 24시간, 바람직하게는 1 내지 12시간, 특히 바람직하게는 2 내지 6시간 동안 조절된 가수분해시킴을 포함한다.

화학식 1



상기 화학식 1에서,

R^1 은 탄소수 1 내지 9의 모노-, 올리고- 또는 과불소화된 알킬 그룹, 또는 모노-, 올리고- 또는 과불소화된 아릴 그룹이고,

Y 는 CH_2 , O 또는 S 그룹이며,

R^2 는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹, 또는 아릴 그룹이고,

R 은 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹, 또는 아릴 그룹이며,

m 은 0 또는 1이고,

x 는 0, 1 또는 2이며,

y 는 0, 1 또는 2이고, $(x+y)$ 는 2 이하이다.

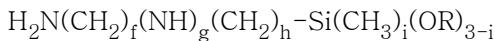
본 발명에 따른 방법에서, 화학식 1의 플루오로알킬 관능성 오가노실란은 바람직하게는 일시적으로 중단시키면서 소량씩 공급한다. 그러나, 공급 과정은 또한 일시적으로 중단시키면서 연속적으로 수행할 수 있거나, 불연속적 및 연속적 공급방법을 적합한 방법과 함께 서로 조합할 수 있다.

반응은 일반적으로 0 내지 $120^{\circ}C$, 바람직하게는 10 내지 $80^{\circ}C$, 특히 바람직하게는 20 내지 $60^{\circ}C$ 의 온도 범위에서 수행한다. 반응은 적합하게는 교반하면서 수행한다.

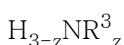
본 발명에 따른 방법에서, 반응 매질의 pH 2 내지 12는 일염기성 약산 또는 다염기성 약산 또는 약염기, 또는 일염기성 약산 또는 다염기성 약산 및 약염기, 또는 산성 염 또는 염기성 염을 사용하여 적합하게 달성된다.

본 발명의 방법에서 사용되는 약염기는 적합하게는 화학식 2의 오가노실란(아미노프로필트리에톡시실란 및 아미노프로필트리메톡시실란, 및 아미노프로필메틸디에톡시실란 및 아미노프로필메틸디메톡시실란이 특히 바람직하다) 또는 화학식 3의 알킬아민(예를 들면, 모노-, 디- 또는 트리알킬아민이고, 탄소수 1 내지 3의 알킬 그룹이 바람직하다)이다.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서,

R 은 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹이거나 아릴 그룹이고,

R^3 은 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹, 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 아미노알킬 그룹이거나 아릴 그룹이며, 동일하거나 상이하고,

f 는 0 내지 6이며,

g 는, f 가 0인 경우 0이고, f 가 1 초과인 경우 1이며,

h 는 0 내지 6이고,

i 는 0 내지 1이며,

z 는 1, 2 또는 3이다.

약산(예: 포름산, 아세트산, 프로피온산 또는 시트르산)이 또한 본 발명에 따른 방법에서 사용될 수 있다. 약산 및 약염기가 동시에 사용되는 경우, 본 발명에 따른 방법에서 산과 염기 사이를 등물 비로 유지할 필요는 없다.

본 발명에 따른 방법에서, 사용될 수 있는 산성 염은, 예를 들면, 알칼리 금속 황산수소 또는 알칼리 금속 인산이수소 또는 아세트산 알루미늄이거나, 사용될 수 있는 염기성 염은, 예를 들면, 수산화마그네슘 또는 알칼리 금속 아세트산염 또는 알칼리 금속 중탄산염 또는 알칼리 금속 탄산염이다.

본 발명에 따른 방법에서 사용되는 반응 매질은 바람직하게는 사용된 오가노실란의 알콕시 그룹에 상응하는 알콜이 사용되며, 이 경우 알콜로서는 메탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, t-부탄올 및/또는 2-메톡시에탄올, 특히 에탄올이 적합하게는 사용된다.

예를 들면, 퍼플루오로도데실-/퍼플루오로데실-/퍼플루오로옥틸트리알콕시실란, 특히 퍼플루오로옥틸트리에톡시실란 및 화학식 1에 따라 $CF_3(CF_2)_{7-}$, $CF_3(C_3H_6)_4-$, C_6F_5- 또는 $R^fCH_2CH_2(C=O)-$ (여기서, R^f 는 C_nF_{2n+1} 이고, n 은 2 내지 18이다)를 그룹 R^1 로서 함유하는 플루오로알킬 관능성 오가노실란, 예를 들면, $F_{13}C_6(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ 과 같은, 적쇄 퍼플루오로알킬알콕시실란은 더욱이 본 발명에 따른 방법에서 바람직하고, 특히 바람직한 것은 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리메톡시실란 및 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리에톡시실란 및 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로데실트리에톡시실란 또는 상응하는 혼합물이다.

본 발명에 따른 방법에 의하여 제조된 생성물은 안정하고, 통상적으로 투명한 용액이다. 본 발명에 따른 조성물은 적합하게 알콜로 어떠한 비율로도 희석할 수 있다. 본 발명에 따른 조성물은 또한 물을 5중량% 이하의 양으로 포함할 수 있다.

본 발명에 따라 수득되는 플루오로알킬 관능성 오가노실록산은 이들의 올리고머 구조에 따라 바람직하게는 하이드록실 그룹을 함유하는 지지체 표면과 특히 양호하게 반응하도록 고농도의 실란을 관능기를 갖는다. 다양한 지지체를 사용한 괴복물 및 함침물은, 예를 들면, 고온 처리, 계면활성제 처리 및 UV 처리한 후에 탁월한 발유성 및 동시에 발수성 특성이 수득된다(실시예 참조). 다양한 재료에 대한 적합한 연구에서, 6개월 후에도 본 발명에 따른 조성물의 효능 저하 또는 불안정화가 확인되지 않는다는 것이 추가로 나타났다.

본 발명에 따른 조성물 또는 본 발명에 따라 제조된 조성물은 도입부에 기술된 생성물보다 현저히 유리하게 사용된다. 본 발명에 따른 조성물을 사용하는 경우, 다종 다양한 지지체 물질, 특히 유리[예: 관상유리, 유리섬유, 유리 비드(bead)], 충전제 및 안료, 금속, 플라스틱, 도료 및 염료, 면을 포함한 직물 섬유, 목재, 종이, 광물 섬유 및 광물성 건축 재료(예: 석회질사암, 콘크리트, 벽돌) 또는 세라믹에 대하여 소수성화, 소유성화 및 발오성 및 발색성 작용을 간단하고 현저한 방법으로 달성할 수 있다. 본 발명에 따른 조성물은 또한 이형제, 가교결합제, 특히 불소 중합체(예: 텐플론 또는 불소 중합체를 기재로 한 도료)용 접착 촉진제 및 염료 및 도료용 첨가제로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 조성물을 사용한 표면 처리를 위한 상응하는 공정은 일반적으로 공업적 또는 시간적으로 보다 작은 비용으로 수행될 수 있다.

따라서, 본 발명은 또한 플라스틱, 금속 및 광물성 건축 재료의 표면의 동시적 소수성화 및 소유성화 및 발오 처리 및 발색 처리, 건축물 및 전면 보호, 유리 섬유 도포, 충전제 및 안료의 실란화, 중합체 분산액 및 에멀젼의 유동 특성의 개선, 직물, 가죽 및 셀룰로스 생성물 및 전분 생성물의 소수성화 및 소유성화 및 발오 및 발색 처리를 위한 이형제, 가교결합제, 접착 촉진제 및 염료 및 도료용의 첨가제로서의 본 발명에 따른 알콜을 기재로 한 플루오로알킬 관능성 오가노실록산 함유 조성물의 용도에 관한 것이다.

본 발명은 다음 실시예에 의하여 더욱 상세히 기술되지만, 본 발명의 주제는 이들로 제한되는 것은 아니다.

실시예

실시예 1:

250㎖들이 유리 비이커 속에서 실온에서 H_2O 10g(0.56mol)을 교반하면서 HCOOH(순물질: 0.11mol) 5g과 혼합한 다음, 에탄올 160g(3.5mol)을 첨가하고, pH를 약 3.5 내지 4로 설정한다. 그 후, VPS 8261(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리에톡시실란) 10g(0.02mol)을 적가하고, 후속적으로 혼합물을 5시간 동안 교반한다(pH의 추가의 변화는 없다). 그 후, 에탄올 915g(19.9mol)을 총 중량 1000g까지 채운다.

VPS 8261의 함량이 1.0중량%이고 저장 안정성이 6개월 이상인 투명한 무색 용액을 수득한다.

비교실시예:

본 공정은 실시예 1에서 기술된 바와 같으나, HCOOH를 HCl(pH≤1) 1mol로 대체하고, 그 결과 48 내지 72시간 후에 유백색으로 혼탁하기 시작하여, 그 후, 2주 이내에 현저한 상 분리가 발생한다. 이 기간 후, 조성물은 약간 탁해 보이지만, 유리와 플라스틱 둘 다의 용기 바닥 및 벽에 침적되어 있는 반투명한 왁스 층이 나타난다.

실시예 2:

250㎖들이 유리 비이커 속에서 실온에서 H_2O 10g(0.56mol)을 교반하면서 CH_3COOH 4.0g(순물질: 0.09mol)과 혼합하고, 이소부틸아민 2.0g(순물질: 0.03mol)을 첨가하며, pH를 4.5 내지 5로 설정한다. 그 후, 혼합물에 에탄올 50g(1.1mol)을 채우고, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로데실트리에톡시실란 5g(0.008mol)을 적가하고, 후속적으로 혼합물을 5시간 동안 교반한다(pH의 추가의 변화는 없다). 그 후, 에탄올 429g(94.4mol)을 총 중량 500g까지 채운다. 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로데실트리에톡시실란의 함량이 1.0중량%이고, 저장 안정성이 6개월 이상인 투명한 무색 용액을 수득한다.

실시예 3:

250㎖들이 유리 비이커 속에서 실온에서 H_2O 25g(1.4mol)을 교반하면서 HCOOH 5g(순물질: 0.11mol)과 혼합하고, 다이나사일란(DYNASYLAN)^R 1203(3-아미노프로필트리에톡시실란) 10g(0.07mol)을 적가한 다음, 에탄올 50g(1.1mol)을 첨가한다. pH가 약 8.0으로 설정된다. 그 후, VPS 8261(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리에톡시실란) 5g(0.01mol)을 적가하고, 후속적으로 혼합물을 5시간 동안 교반한다(pH의 추가의 변화는 없다). 그 후, 에탄올 655g(8.8mol)으로 총 중량 750g까지 채운다.

VPS 8261의 함량이 0.67중량%이고 저장 안정성이 4개월 이상인 투명한 무색 용액을 수득한다.

실시예 4:

250㎖들이 유리 비이커 속에서 실온에서 다이나사일란^R 1203(3-아미노프로필트리에톡시실란) 15g(0.045mol)을 VPS 8261(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리에톡시실란) 5g(0.07mol) 및 에탄올 50g(1.1mol)과 혼합한다. 그 후, 계속해서 교반하면서 H_2O 25g을 첨가한다. pH는 약 9 내지 10으로 설정된다. 후속적으로 혼합물을 추가로 5시간 동안 교반(pH의 추가의 변화는 없다)한 다음, 에탄올 405g(8.8mol)을 총 중량 500g까지 채운다. VPS 8261의 함량이 1.0중량%이고 저장 안정성이 4개월 이상인 투명한 무색 용액이 수득된다.

실시예 5:

실시예 1 내지 4의 용액을 사용하여, 유리 시트(sheet), 강철 시트, 알루미늄 포일(foil), 구리 시트, 카드보드(cardboard), 종이 및 폴리에스테르 위에 피복물을 제조하고, 셀룰로스, 목재, 가죽 및 면 위에 함침물을 제조한다.

이를 위하여, 지지체 시험편을 실시예 1 내지 4의 즉시 사용 가능한 용액에 약 5분 동안 침지시키고, 제거한 후, 용매를 건조 캐비넷에서 120℃에서 약 30분 동안 제거한다.

그 후, 지지체 시험편은 현저한 소수성 및 소유성 거동을 나타낸다. 이는 특히 다음 특성으로 자체로 명백하다: 오일, 실리콘 오일, 물의 발수 효과, 접촉 각 >100°, "그래피티 방지성(anti-graffiti)", "방오성(anti-soiling)", "오물 방지성(anti-fouling)". 이들 특성은 실온에서, 수분 함량을 변화시키면서, 일광의 영향 하에 수 개월 동안의 저장 후에도 보유된다.

발명의 효과

본 발명에 따른 조성물은 염소를 함유하지 않고, 장기간에 걸쳐 안정하며, 소수성 및 소유성 층을 지지체 표면에서 제조할 수 있는 실란을 기재로 한 시스템을 제공하며, 이형제, 가교결합제, 접착 촉진제 및 염료 및 도료용 접착제로서 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 1의 플루오로알킬 관능성 오가노실란 하나 이상을 0 내지 120°C의 온도 범위에서 0.5 내지 24시간 동안 물과 함께 일염기성 약산 또는 다염기성 약산 또는 약염기, 또는 일염기성 약산 또는 다염기성 약산 및 약염기, 또는 산성 염 또는 염기성 염을 포함하는 알콜성 매질 속에서 철저히 혼합(여기서, 물과 일촉시실란은 2 내지 500:1의 물 비로 사용된다)하면서 조절 가수분해함으로써 수득 가능한, 알콜을 기재로 하는 플루오로알킬 관능성 오가노실록산 함유 조성물.

화학식 1



상기 화학식 1에서,

R^1 은 탄소수 1 내지 9의 모노-, 올리고- 또는 과불소화된 알킬 그룹이거나, 모노-, 올리고- 또는 과불소화된 아릴 그룹이고,

Y 는 CH_2 , O 또는 S 그룹이며,

R^2 는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹이거나, 아릴 그룹이고,

R 은 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹이거나, 아릴 그룹이며,

m 은 0 또는 1이고,

x 는 0, 1 또는 2이며,

y 는 0, 1 또는 2이고, $(x+y)$ 는 2 이하이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, pH가 2 내지 12인 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 알콜 함량이 40 내지 99.999중량%인 조성물.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 염소를 실질적으로 함유하지 않는 조성물.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 플루오로알킬 관능성 오가노실록산을, 조성물의 중량을 기준으로 하여, 0.001 내지 30중량%의 양으로 함유하는 조성물.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 점도가 1.22 내지 10,000mPa·s인 조성물.

청구항 7.

화학식 1의 플루오로알킬 관능성 오가노실란 하나 이상을 0 내지 120°C의 온도 범위에서 0.5 내지 24시간 동안 물과 함께 일염기성 약산 또는 다염기성 약산 또는 약염기, 또는 일염기성 약산 또는 다염기성 약산 및 약염기, 또는 산성 염 또는 염기성 염을 포함하는 알콜성 매질 속에서 철저히 혼합(여기서, 물과 알콕시실란은 2 내지 500:1의 몰 비로 사용된다)하면서 조절 가수분해시킴을 포함하는, 제1항에 따르는 플루오로알킬 관능성 오가노실록산 함유 조성물의 제조방법.

화학식 1



상기 화학식 1에서,

R^1 은 탄소수 1 내지 9의 모노-, 올리고- 또는 과불소화된 알킬 그룹이거나, 모노-, 올리고- 또는 과불소화된 아릴 그룹이고,

Y 는 CH_2 , O 또는 S 그룹이며,

R^2 는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹이거나, 아릴 그룹이고,

R 은 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹이거나, 아릴 그룹이며,

m 은 0 또는 1이고,

x 는 0, 1 또는 2이며,

y 는 0, 1 또는 2이고, $(x+y)$ 는 2 이하이다.

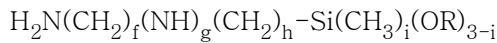
청구항 8.

제7항에 있어서, 반응 매질의 pH가 2 내지 12로 조절되는 방법.

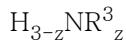
청구항 9.

제7항 또는 제8항에 있어서, 화학식 2의 오가노실란 또는 화학식 3의 알킬아민이 약염기로서 사용되는 방법.

화학식 2



화학식 3



상기 화학식 2 및 3에서,

R은 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹이거나, 아릴 그룹이고,

R³은 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹, 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 아미노알킬 그룹, 또는 아릴 그룹이며,

f는 0 내지 6이며,

g는, f가 0인 경우, 0이고, f가 1 초과인 경우, 1이며,

h는 0 내지 6이고,

i는 0 내지 1이며,

z는 1, 2 또는 3이다.

청구항 10.

제7항 또는 제8항에 있어서, 포름산, 아세트산, 프로피온산 또는 시트르산이 약산으로서 사용되는 방법.

청구항 11.

제7항 또는 제8항에 있어서, 알칼리 금속 황산수소염 또는 인산이수소염 또는 아세트산알루미늄이 산성 염으로서 사용되는 방법.

청구항 12.

제7항 또는 제8항에 있어서, 수산화마그네슘 또는 알칼리 금속 아세트산염, 알칼리 금속 중탄산염 또는 알칼리 금속 탄산염이 염기성 염으로서 사용되는 방법.

청구항 13.

제7항 내지 제8항에 있어서, 사용된 오가노실록산의 알콕시 그룹에 상응하는 알콜이 사용되는 방법.

청구항 14.

제7항 또는 제8항에 있어서, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, t-부탄올 및/또는 2-메톡시에탄올이 알콜로서 사용되는 방법.

청구항 15.

제1항에 있어서, 플라스틱, 금속 및 광물성 건축 재료의 표면의 동시적 소수성화(hydrophobizing) 및 소유성화(oleophobizing) 및 발오 처리 및 발색 처리, 건축물 및 외관 보호, 유리 섬유 도포, 충전제 및 안료의 실란화, 중합체 분산액 및 에멀젼의 유동 특성의 개선, 직물, 가죽 및 셀룰로스 생성물 및 전분 생성물의 소수성화 및 소유성화 및 발오 처리 및 발색 처리를 위한 이형제, 가교결합제, 접착 촉진제 및 염료 및 도료용 첨가제로서 유용한 조성물.