



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101039888 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200580034880.3

B05D 7/00 (2006.01)

(22) 申请日 2005.07.29

C04B 41/48 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09D 133/16 (2006.01)

04104235.9 2004.09.02 EP

(56) 对比文件

US 6037429 A, 2000.03.14, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

US 2003224112 A1, 2003.12.04, 全文.

2007.04.12

CN 1486331 A, 2004.03.31, 权利要求

(86) PCT申请的申请数据

1, 4, 9, 12、说明书第1页第11行, 第9页最后1行, 第12页第2段, 第7页第3段, 第14页最后1段, 第17页第3段, 第21页第1段.

PCT/US2005/026810 2005.07.29

US 4478975 A, 1984.10.23, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

审查员 邓军谋

WO2006/028608 EN 2006.03.16

(73) 专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 鲁道夫·J·达姆斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郁春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

B05D 7/22 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

使用含氟组合物处理多孔石的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种处理多孔石的方法,包括将多孔石与组合物接触,该组合物包含(i)氟代低聚物,其重均分子量不超过70000g/mol,包含源自一种或多种烃类单体以及一种或多种如式(I): $R_f-X_t-E^1$ 所示的氟代单体的重复单元,其中 R_f 表示具有3或4个碳原子的全氟脂族基,X表示非氟代有机连接基团,t为0或1, E^1 表示烯不饱和基团,其中源自所述氟代单体的重复单元的含量大于重复单元总量的50摩尔%;(ii)分散或溶解所述氟代低聚物的液体,所述液体包含占液体总量至少70wt.%的有机溶剂;其中所述氟代低聚物在所述组合物中的含量为该组合物总重量的1~20wt.%。

B

CN 101039888

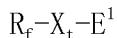
B

CN 101039888

B

1. 一种处理方法,包括将多孔石与组合物相接触,该组合物包含:

(i) 一种氟代低聚物,其重均分子量不超过 70000g/mol,包含源自一种或多种烃类单体以及一种或多种如下式所示的氟代单体的重复单元:



其中 R_f 表示含 3 或 4 个碳原子的全氟脂族基, X 表示非氟代连接基团, t 为 0 或 1, E^1 表示烯不饱和基团;

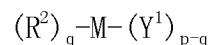
其中源自所述氟代单体的重复单元的含量大于重复单元总量的 50 摩尔%;

(ii) 分散或溶解所述氟代低聚物的液体,所述液体包含占液体总量至少 70wt. % 的有机溶剂;

其中所述氟代低聚物在所述组合物中的含量为该组合物总重量的 1 ~ 20wt. %。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述组合物进一步包含元素 M 的有机化合物,M 选自 Si、Ti、Zr、B、Pb、Sn、Zn 和 Al,每个分子具有至少两个可水解基团。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述元素 M 的所述化合物符合下式:



其中 R^2 表示不可水解基团, M 与权利要求 2 中所限定的含义相同, Y^1 表示可水解基团, p 为 2、3 或 4,与 M 的化合价相等, q 为 0、1 或 2, $p-q$ 至少为 2。

4. 权利要求 2 或 3 的方法,其中 M 选自 Si、Ti 或 Zr。

5. 权利要求 2 ~ 3 中任一项的方法,其中所述有机化合物的含量为所述氟代低聚物总重量的 10 ~ 100 重量份。

6. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述液体包含的有机溶剂含量为至少 80wt. %。

7. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述氟代低聚物在所述组合物中含量为 2 ~ 15wt. %。

8. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述烃类单体符合下述通式:



其中 E^2 表示烯不饱和基团,其中 R_h 表示氢、Cl 或烃基,所述烃基任选地包含一个或多个悬链或非悬链杂原子。

9. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述氟代低聚物由源自所述氟代单体和所述烃类单体的重复单元组成。

10. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述多孔石选自大理石、花岗岩、赤陶和混凝土。

11. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中作用于所述多孔石的所述组合物的量足以以为所述多孔石提供防油性或防水性。

12. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述有机溶剂选自酮类、酯类、醇类、烃类和醚类。

13. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述有机溶剂的沸点在 50 °C ~ 200 °C 之间。

14. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述多孔石在不超过 80 °C 的温度下与所述组合物相接触,且在不超过 80 °C 的温度下进行干燥。

使用含氟组合物处理多孔石的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备防水、防油和耐污的多孔石的方法。其中本发明特别涉及使用一种基于短链氟代单体和烃类单体的重复单元的氟代低聚物。

背景技术

[0002] 多孔石通常用于建筑工业和户外环境的装饰中。当其未加保护而暴露于水基或油基污染时，多孔基体（包括多孔石）会很快失去其最初的外观，并随着水的渗透和风化会逐渐变差。通常的家居液体也是最严重的污染，包括机油、食用油和饮料，例如咖啡和酒。为了保护多孔基体不受油基或水基污染的影响，通常使用成膜树脂例如环氧或聚氨酯产品将其密封。这些涂料通常相当昂贵，并且会不合需要地改变涂覆基体的外观。这种涂料也会使产品完全密封，阻止或大大降低水分从该涂覆基体中逃逸。

[0003] 人们提出了使用含氟化合物处理使多孔基体具有抗污性和防油基水基污染性。例如，US6689854 公开了一种用于处理多孔基体使其具有防油基和水基污染性的具有水溶性和储存稳定性的水溶液含氟聚合物处理剂。该处理即包括一种水溶性或水分散性的含氟聚合物，其主链仅含碳原子，在主链上连接有多个下述基团：(a) 氟代脂族基，(b) 含羧基的基团，(c) 甲硅烷基和任选的 (d) 其它非亲水基团。

[0004] EP1225187 公开了一种含氟组合物，包含大量的有机溶剂以及分散或溶解在所述有机溶剂中 0.05wt. %～5wt. % 的含氟低聚物。该文献中指出该组合物可用于为基体，特别是陶瓷或玻璃提供防水和 / 或防油性。

[0005] US4366300 公开了一种用于保护物质不受污染、沾点和染污的组合物。该液体组合物包含 0.1～1wt. % 的至少一种基于氟代亚磺酰氨基醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，并含有或不含非氟代单体的氟代树脂，0.4～10wt. % 的至少一种选自基于三聚氰胺的氨基塑料树脂、热塑性树脂和石蜡的助剂和 89～99.5wt. % 的至少一种有机溶剂。

[0006] 很多表面处理方法被用于涂覆和密封建筑材料的表面。这通常会导致美观上不符合需要的光泽度和非自然的外观。此外，这种涂层会使表面更光滑并且阻止排水。

[0007] 现在需要寻找一种用于为多孔石，特别是赤陶提供较高的防水性和 / 或较高的防油性的替代处理方法。需要这种处理是耐久的。其它所需的性质包括良好的耐污染性和 / 或污染消除性。需要该处理方法在室温下应用时会提供良好的排斥性，干燥较快，不需要升高温度进行固化。特别地，需要寻找这种可以较好浸透到石材的多孔表面并且在不改变或减弱其美学外观方面特别有效的处理方法。

发明内容

[0008] 本发明涉及一种处理多孔石的方法，包括将多孔石与组合物相接触，该组合物包含：

[0009] (i) 一种氟代低聚物，其重均分子量不超过 70000g/mol，包含源自一种或多种烃类单体以及一种或多种如下式所示的氟代单体的重复单元：

[0010] $R_f-X_t-E^1$

[0011] 其中 R_f 表示含 3 或 4 个碳原子的全氟脂族基, X 表示非氟代有机连接基团, t 为 0 或 1, E^1 表示烯不饱和基团;

[0012] 以及其中源自所述氟代单体的重复单元的含量大于重复单元总量的 50 摩尔%;

[0013] (ii) 分散或溶解所述氟代低聚物的液体, 所述液体包含占液体总量至少 70wt. % 的有机溶剂;

[0014] 以及其中所述氟代低聚物在所述组合物中的含量为该组合物总重量的 1 ~ 20wt. %。

[0015] 我们发现本发明的方法可以为多孔石提供防水和 / 或防油性。该方法可以进一步为多孔石提供耐污染性。该方法在室温下应用时通常会很有效, 通常表现出较好的渗透性。通常, 该处理方法表现出良好的耐久性, 甚至是没有热处理的情况下。该方法可以特别用于为陶砖提供所需的性质, 包括防水性、防油性和耐污染性。

[0016] 用于本发明的氟代低聚物包含源自至少一种烃类单体和至少一种氟代单体的单元, 通常可以在链转移剂存在下通过自由基聚合反应制备。该氟代单体通常可由下式表示:

[0017] $R_f-X_t-E^1 \quad (I)$

[0018] 其中 R_f 表示含 3 或 4 个碳原子的全氟脂族基, X 表示非氟代连接基团, t 为 0 或 1, E^1 表示烯不饱和基团。

[0019] 该全氟脂族基 R_f 为包含 3 或 4 个碳原子的全氟、稳定、惰性的, 优选为饱和的非极性的单价脂族基。其可以是直链或支链的。特别适合的氟代单体中 R_f 基团对应于式 C_4F_9- 。

[0020] 当连接基团 X 存在时其将全氟脂族基 R_f 和烯不饱和基 E^1 相连接, 并且通常是非氟代有机连接基团。该连接基团 X 可以是任选含取代基的通常包含 1 ~ 约 20 个碳原子的烃基。当 X 表示烃基时, 其可任选包含含氧、氮或硫的基团或其组合, 但 X 通常应当不含会显著妨碍自由基聚合反应的官能团 (例如可聚合的烯烃双键、硫醇及其它本领域技术人员所公知的这种官能团)。适用的连接基团 X 的实例包括直链、支链或环状亚烷基、亚芳基或亚芳烷基、磺酰基、亚磺酰基 (sulfoxy)、磺酰氨基、羧氨基、羧基、亚氨基甲酸酯 (urethylene)、亚脲基、氨基及其组合, 例如磺酰氨基亚烷基。

[0021] 在一种具体实施方式中, 该氟代单体是一种可如下述通式所示的 α , β -烯不饱和羧酸酯:

[0022] $R_f-X^1-OC(O)-C(R^2) = CH_2 \quad (I)$

[0023] 其中 R_f 表示如前所述的含 3 或 4 个碳原子的全氟脂族基, X^1 为有机二价连接基团, R^2 表示氢或含 1 ~ 4 个碳原子的低级烷基。 X^1 可以例如是任选被取代的烃基, 和 / 或可以是包含含氧、氮或硫的烃基或其组合。通常 X^1 为脂族基, 例如含 1 ~ 10 个碳原子的脂族基。

[0024] 氟代单体的具体实施例包括:

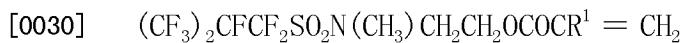
[0025] $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2OCOCR^1 = CH_2$

[0026] $CF_3(CF_2)_3CH_2OCOCR^1 = CH_2$

[0027] $CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OCOCR^1 = CH_2$

[0028] $CF_3(CF_2)_3SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OCOCR^1 = CH_2$

[0029] $CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH_2CH(CH_3)OCOCR^1 = CH_2$



[0031] 其中 R¹ 为氢或甲基。

[0032] 该氟代单体或其混合物的用量通常可使其在氟代低聚体中的相应重复单元的含量为至少 50 摩尔%，例如至少 55 摩尔%。在具体实施方式中，由氟代单体所形成的重复单元含量可以为至少 60 摩尔%。

[0033] 该烃类单体可以如下通式所示：



[0035] 其中 R_h 表示氢、C1 和可任选包含一个和多个悬链或非悬链杂原子且可以包含一个或多个氯原子的烃基，E² 表示烯不饱和基团。

[0036] 烃基 R_h 通常选自直链、支链或环状烷基、芳烷基、烷芳基和芳基，其可以任选被例如氧化烯基、羟基、氨基或氯的取代基取代或不取代。

[0037] 烃类单体的实例包括 α, β- 烯不饱和羧酸酯。其实例包括（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸十八烷酯、（甲基）丙烯酸月桂酯、（甲基）丙烯酸环己酯、（甲基）丙烯酸环癸酯、（甲基）丙烯酸异冰片酯、（甲基）丙烯酸苯酯、（甲基）丙烯酸苯甲酯、（甲基）丙烯酸金刚烷酯、（甲基）丙烯酸甲苯酯、（甲基）丙烯酸 3,3- 二甲基丁酯、（甲基）丙烯酸（2,2- 二甲基 -1- 甲基）丙酯、（甲基）丙烯酸环戊酯、（甲基）丙烯酸 2- 乙基己酯、（甲基）丙烯酸叔 - 丁酯、（甲基）丙烯酸十六烷酯、（甲基）丙烯酸硬脂酸酯、（甲基）丙烯酸山嵛酯、（甲基）丙烯酸异辛酯、（甲基）丙烯酸正 - 辛酯、（甲基）丙烯酸 4- 乙基 - 环己酯、甲基丙烯酸 2- 乙氧基乙酯、丙烯酸四氢吡喃酯和（甲基）丙烯酸乙烯酯和烯丙酯。其它烃类单体包括烯丙酯，例如醋酸烯丙酯和庚酸烯丙酯；烷基乙烯基醚或烷基烯丙基醚，例如十六烷基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、乙基乙烯基醚；不饱和酸酯的酯，例如丙烯酸和甲基丙烯酸的乙烯酯、烯丙酯、甲酯、丁酯、异丁酯、己酯、庚酯、2- 乙基己酯、环己酯、十二烷酯、十八烷酯、异冰片酯或烷氧基乙酯；α, β- 不饱和腈，例如丙烯腈、甲基丙烯腈、2- 氯丙烯腈、丙烯酸 2- 氰基乙酯、氰基丙烯酸烷基酯；α, β- 不饱和羧酸衍生物，例如烯丙醇、羟乙酸烯丙酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、正 - 二异丙基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺；（甲基）丙烯酸氨基烷基酯，例如甲基丙烯酸 N, N- 二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸 N- 叔 - 丁基氨基乙酯；苯乙烯及其衍生物，例如乙烯基甲苯、α - 甲基苯乙烯、α - 氰基甲基苯乙烯；可包含卤素的低级烯烃，例如乙烯、丙烯、异丁烯、3- 氯 -1- 异丁烯、丁二烯、异戊二烯、一氯和二氯丁二烯，以及 2,5- 二甲基 -1,5- 己二烯。其它非氟代共聚单体的实例包括含氯共聚单体，例如乙烯基氯和亚乙烯基二氯。

[0038] 在一个具体实施方式中，该可以与氟代单体共聚合的烃类单体包括选自以下的那些：（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸 2- 乙基己酯、（甲基）丙烯酸十二烷酯、亚乙烯基二氯和（甲基）丙烯酸十八烷酯。

[0039] 该烃类单体的用量可使其在低聚物中的相应单元含量低于 50 摩尔%，通常低于 40 摩尔%。

[0040] 用于本发明中的氟代低聚物通常可以通过在溶剂或溶剂混合物中进行自由基聚合反应进行制备，以获得源自所述氟代单体和所述烃类单体的重复单元。适合的溶剂实例包括脂肪族或脂环族烃（例如己烷、庚烷、环己烷、异链烷烃）、芳香族溶剂（例如苯、甲苯、二甲苯）、醚类（例如二乙基醚、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二异丙基醚）、酯类（例如醋酸

乙酯、醋酸丁酯、乙二醇单丁醚醋酸酯)、醇类(例如乙醇、异丙醇)、同类(例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮)、亚砜类(例如二甲亚砜)和酰胺类(例如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺)。可以使用卤代溶剂,例如氟代溶剂,例如HFE-7100或HFE-7200(可获自3M Company)作为共溶剂。反应物在溶剂中可以为任何适合的浓度,例如为反应混合物总重量的约5~90wt.%。聚合反应后,进一步用有机溶剂或有机溶剂混合物将混合物稀释,得到所需的浓度。

[0041] 该聚合反应可以是热聚合或光化聚合,在自由基引发剂存在下进行。适用的自由基引发剂是本领域中的公知技术,其包括偶氮化合物,例如偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮二(2-甲基-丁腈)(V-59)、偶氮二戊腈和偶氮二(2-氰基戊酸)、二盐酸2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)等;过氧化氢化物,例如枯烯,叔-丁基和叔-戊基过氧化物,二烷基过氧化物例如二-叔-丁基和二戊基过氧化物,过氧化物酯例如叔-丁基过苯甲酸酯、二-叔-丁基过氧酰酸酯;二酰基过氧化物,例如苯甲酰过氧化物和月桂酰过氧化物。

[0042] 为了达到所需的分子量,该聚合反应通常在链转移剂或链终止剂存在的条件下进行。适合的链转移剂或链终止剂包括巯基化合物,例如烷基硫醇。其具体实例包括丁基硫醇、n-辛基硫醇、2-巯基乙基醚、2-巯基咪唑和十八烷基-3-巯基丙酸酯。也可以使用氟代链转移剂,例如氟代巯基化合物。氟代链转移剂的实例包括如下式的那些:



[0044] 其中R_f¹为含3或4个碳原子的全氟脂族基,n为1或2,其中Q为有机连接基团,例如上面关于式(I)中对X描述的有机连接基团。

[0045] 依照式(III)的化合物的实例包括:C₄F₉SO₂N(Me)CH₂CH₂OCOCH₂CH₂-SH、C₄F₉SO₂N(Me)CH₂CH₂SH和C₄F₉SO₂N(Me)CH₂CH₂OCOCH₂CH(SH)-COO-CH₂CH₂N(Me)O₂SC₄F₉。该链转移剂的用量的选择应当可以使该低聚物达到所需的分子量,通常取决于链转移剂的性质和所用的聚合条件。该链转移的用量通常为所用氟代或非氟代单体量的0.25~25摩尔%。该氟代低聚物的分子量应当较低,以使处理溶液能够充分渗透到多孔石中。通常本发明中所用的氟代低聚物的重均分子量不超过70000g/mol,优选不超过50000g/mol。在特定实施方式中,其分子量分布(重均分子量与数均分子量之比)较低,例如不超过7,或者不超过5或甚至不超过3。通常其分子量分布可以为1.5~5,尽管超过这一范围和/或更大的分子量分布也是有效的。

[0046] 在处理组合物中所用的氟代低聚物的含量通常为1~20wt.%,例如2~15wt.%,或者3~10wt.%。

[0047] 在本发明的一个实施方式中,处理方法中所用的组合物进一步包含一种元素M的有机化合物,元素M选自Si、Ti、Zr、B、Pb、Sn、Zn和Al,其每个分子具有至少两个可水解基团。与本发明相关的术语“可水解基团”是指在适当条件下可直接进行缩合反应或在适当条件下能够水解的基团,例如当存在吸收到多孔基体表面和内部的水时。优选该可水解基团直接键合到元素M。

[0048] 尽管该氟代低聚物通常不包含具有一个或多个可水解基团的甲硅烷基或与甲硅烷基类似能够与元素M的有机化合物发生共反应的基团,但可以看到与本发明实施方式有关的处理方法有所改进。

[0049] 在本发明的一个特定实施方式中,所述元素M的化合物可由下式所示:

[0050] $(R^2)_q-M-(Y^1)_{p-q}$ (III)

[0051] 其中 R^2 表示不可水解基团, M 表示选自 Si、Ti、Zr、B、Pb、Sn、Zn 和 Al 的元素, p 为 2、3 或 4, 取决于 M 的化合价, q 是 0, 1 或 2, Y^1 表示可水解基团。该可水解基团可以相同或不同。优选地, 该可水解基团在水解后产生可进行缩合反应的基团, 例如硅烷醇基团。因此, 术语“不可水解基团”是指不能在适当条件下进行缩合反应的基团或不能在上述为水解可水解基团所列出的条件下进行水解的基团。可水解基团的实例包括卤素, 例如氯、溴、碘或氟; 烷氧基 $-OR'$ (其中 R' 表示烷基, 优选含 1 ~ 8 个碳原子, 其可任选含 1 个或多个卤素原子取代基); 酰氧基 $-O(CO)-R''$ (其中 R'' 表示低级烷基, 优选含 1 ~ 6 个碳原子, 更优选含 1 ~ 4 个碳原子, 其可任选含 1 个或多个卤素原子取代基); 芳氧基 $-OR'''$ (其中 R''' 表示芳基部分, 优选含 6 ~ 12 个碳原子, 更优选含 6 ~ 10 个碳原子, 其可任选被 1 个或多个独立选自卤素和可任选被含 1 个或多个卤素原子取代基的 C_1-C_4 烷基的取代基所取代。上述式 R' 、 R'' 、 R''' 可以包括直链、支链和 / 或环状结构。

[0052] 可水解基团的具体实例包括 C_1-C_8 烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和异辛氧基 (isoctanolate); 氯和乙酰氧基。特别优选的可水解基团包括 C_1-C_8 烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基和异辛氧基。

[0053] 不可水解基团 R^2 可相同或不同, 其通常是在上述条件下不能水解的基团。例如, 非水解基团 R^2 可独立地选自: 烃基, 例如 C_1-C_{30} 烷基, 其可为直链或支链, 包括一个或多个脂族、环烃结构; C_6-C_{30} 芳基 (任选被一个或多个选自卤素和 C_1-C_4 烷基的取代基取代), 或者 C_7-C_{30} 芳烷基。

[0054] 在一种实施方式中, 不可水解基团 R^2 分别选自烃基, 例如 C_1-C_{30} 烷基和 C_6-C_{20} 芳基 (任选被含 1 个或多个选自卤素和 C_1-C_4 烷基的取代基取代)。

[0055] 优选的元素 M 化合物包括其中 M 为 Ti、Zr 和 Si 的那些。元素 M 的化合物的代表性实例包括四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷、甲基三氯硅烷、正钛酸四甲酯、正钛酸四乙酯、正钛酸四异丙酯、正钛酸四正丙酯、正钛酸四异辛酯、锆酸四乙酯、锆酸四异丙酯、锆酸四正丙酯等。更优选的化合物包括 Si、Ti、Zr 的 C_1-C_8 烷氧基衍生物。特别优选的元素 M 的化合物包括二甲基二乙氧基硅烷、正钛酸四异辛酯和四乙氧基硅烷。可以使用元素 M 的单一化合物或其化合物的混合物。通常元素 M 的化合物的用量为氟代低聚物总重量的 0 ~ 500 重量份, 更优选为 5 ~ 200 重量份, 最优选为 10 ~ 100 重量份。

[0056] 该含氟组合物可以进一步包含添加剂, 例如紫外线稳定剂、渗透剂、增粘剂、填料、着色剂和染料。

[0057] 用于本发明的处理组合物包含液体。该液体包含占液体总量至少 70wt. % 的有机溶剂。在一个特定实施方式中, 液体中的有机溶剂含量为至少 75wt. %, 在另一个实施方式中, 为至少 80wt. %。由此在如上所述的溶剂中发生聚合反应之后得到的氟代低聚物溶液, 和任选元素 M 的化合物可以用有机溶剂进行稀释, 得到有机溶剂和氟代低聚物在组合物中所需的含量。合适的有机溶剂或溶剂混合物包括上述用于氟代单体和烃单体聚合的溶剂。通常溶剂或溶剂混合物的选择可以得到快速干燥的处理组合物, 其能够很好地渗透到多孔石中。通常有机溶剂 (或混合物) 的沸点在 50°C ~ 200°C 之间。通常使用的溶剂包括酯类, 例如醋酸乙酯、醋酸丁酯或乙二醇单丁基醚醋酸酯; 酮类, 例如丙酮和甲基乙基酮; 醇类,

例如异丙醇和乙醇；醚类，例如丙二醇和二丙二醇单甲基醚、甲氧基-2-丙醇和烃类溶剂，例如庚烷或异链烷烃，或其混合物。

[0058] 本发明的方法可用于处理多孔石。多孔石的实例包括自然和人造基体，例如大理石、石墨、赤陶、砂岩、混凝土、石灰石、瓷砖等。本发明的方法被构思可特别用于在赤陶瓷砖中引入抵抗性能，由于其具有非常好的吸水和吸油性，因此更容易受到污染。

[0059] 选择该包含氟代低聚物、有机溶剂和任选的添加剂的组合物以获得能够较好渗透到多孔石中的处理组合物。优选地，该处理溶剂会渗透到多孔石中至少1mm，更优选为至少5mm。可以通过刷涂、喷涂、浸渍、浸没等方法将该组合物涂覆到多孔石上。在一种特定实施方式中，使用喷涂涂覆该组合物。本发明的方法可以在环境温度下（通常约20℃～35℃）涂覆到多孔石上。涂覆之后，将处理过的多孔石进行干燥，干燥时间足以使溶剂蒸发，干燥温度优选不超过80℃。通常在环境温度下对处理过的石头进行干燥。

[0060] 用于涂覆到多孔石上的处理组合物的用量通常足以以为石头提供所需的防水和/或防油性和/或抗污性。其用量的选择通常应当使20℃下测量的其与蒸馏水的接触角至少为80°，与正十六烷的接触角至少为40°。该处理的有效程度通常可使在1小时的时限内橄榄油不会污染或渗透到多孔石中。多孔石的处理通常会使石头更难保持污染和更容易清洁。尽管将多孔石长期暴露于气候条件下或在使用中多孔石受到磨损，这些所需的性质仍可以保持。

[0061] 实施例

[0062] 下面的实施例将进一步对本发明进行描述，但其并不用于限制本发明。除非特别指出，所有份数都是重量份。

[0063] 在下面实施例和对比例中所示的各种防水和防油性能的数据都是根据下面的测量方法和评价标准给出的。

[0064] 喷雾等级 (SR)

[0065] 处理基体的喷雾等级是表示被处理的基体对撞击到该处理基体的水的动态排斥性数值。该排斥性能是通过American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) 的 Technical Manual and Yearbook 于1985年出版的 Standard Test Number 22 进行测量的，以被测试基体的“喷雾等级”的术语表示。通过将250ml水从15cm的高度喷到基体上得到该喷雾等级。使用0～100的范围来肉眼评价湿润的图案，其中0表示完全润湿，100表示完全没有润湿。

[0066] 接触角

[0067] 使用Olympus TGHM测角器来测量处理基体与水(W)和正十六烷(O)的接触角。除非另外指出，接触角是在磨损之前(初始)和刚刚磨损之后(磨损)测量的。最终数值是4次测量的平均值，公布单位为度。接触角的最小可测量值为20°，小于20°的数值表示液体铺在表面上。

[0068] 使用可获自Atlas Electric Company-USA的AATCC Crockmeter, Model CM1对处理基体进行磨损，使用砂纸nr. 600(可获自3M)摩擦20次循环。

[0069] 缩略语

[0070] MeFBSE(M)A：(甲基)丙烯酸N-甲基全氟丁基磺酰氨基乙酯

[0071] MeFOSEA：丙烯酸N-甲基全氟辛基磺酰氨基乙酯

- [0072] ODMA : 甲基丙烯酸十八烷酯
- [0073] FC : 含氟化合物
- [0074] ISANE™ IP-175 : 异链烷烃, 可获自 Total Fina
- [0075] EGMBA : 乙二醇单丁醚醋酸酯
- [0076] V-59 : 2,2' - 偶氮二 (2- 甲基 - 丁腈), 获自 Wako
- [0077] BuAc : 醋酸丁酯
- [0078] Tyzor TiOT : 四异辛酸钛, 可获自 Du Pont de Nemours
- [0079] Eosine : 红色防腐醇溶液, 可获自 Wolfs, Belgium
- [0080] 红油 : 火红染料, 可获自 Fisher Scientific Co., USA, 稀释在十六烷中, 浓度为 2 克 / 升。
- [0081] Isobetadine : 可购得, 棕色防腐水基溶液
- [0082] 黄油 : Yellow Kurkuma 染料, 溶解在橄榄油中, 浓度为 2%
- [0083] 红酒 : Côtes du Roussillon Village, France
- [0084] 咖啡 : 20 克 / 升, Nescafê 粉末
- [0085] 合成氟代低聚物对比含氟聚合物
- [0086] 通过以下方法制备包含十八烷基 -3- 硫基丙酸酯作为链转移剂的氟代低聚物 MeFBSEMA/ODMA (75/25), 其进一步被称作 FC-1 :
- [0087] 在配备冷凝器、温度控制器和干燥 N₂ 入口的 500ml 玻璃瓶中, 加入 75g 的 MeFBSEMA (0.176 摩尔), 然后加入 25g 的 ODMA (0.073 摩尔) 和 4.8g (0.014 摩尔) 的十八烷基 -3- 硫基丙酸酯。加入 70.6g 的 EGMBA, 用干燥 N₂ 在真空下对反应混合物放气 3 次。加入 V-59 催化剂 (固体含量为 2%), 将反应温度升高到 75°C。反应在干燥 N₂ 中进行 20 小时。在冷却到 30°C 之后, 再加入 0.25% 的 V-59, 将反应混合物加热到 75°C。继续反应 3 到 4 小时。将反应混合物冷却到 25°C, 添加 3.54g 的 EGMBA 和 173.05g 的 ISANE™ IP-175。搅拌混合物直到均匀。使用 GPC 分析仪测定其数均和重均分子量分别为 4928 和 12209。通过将上述制备的氟代低聚物溶液进行稀释制得处理溶液, 得到在 100g 醋酸丁酯中的 6g 氟代低聚物固体。
- [0088] 依照相同的步骤用 5wt. % 正辛基硫醇作为链转移剂 (5g/100g 单体) 的制备氟代低聚物 MeFBSEMA/ODMA (70/30), 另称为 FC-2, 只是使用醋酸丁酯 (在 50% 固态中反应) 作为溶剂。用 GPC 测量的数均和重均分子量分别为 3565 和 10481。通过将上述制备的氟代低聚物 (6g 固体) 稀释在醋酸丁酯 (100g) 中制得处理溶液。
- [0089] 制备中未添加链转移剂的对比含氟聚合物 MeFBSEMA/ODMA (70/30) 也是依照相同的步骤在含 50% 固体的醋酸丁酯中进行制备的, 另称为 CFC-1。GPC 分析标明该聚合物的数均和重均分子量分别为 40272 和 93620。
- [0090] 对比含氟聚合物 CFC-2 是依照 US6037429 中实施例 1 的方法, 但使用 MeFBSEMA 代替 MeFOSEA 制备的水基含氟丙烯酸酯。将 20% 的浓缩物稀释为水中含 6% 固体。
- [0091] 对比含氟聚合物 CFC-3 是依照 WO01/36526 中实施例 1 的方法制备的水基含氟丙烯酸酯。得到含 9% 固体的水溶液。
- [0092] 对比含氟聚合物 CFC-4 是依照 US6120892 中实施例 1 的方法制备的水基含氟丙烯酸酯。将 30% 的浓缩物稀释为水中含 6% 固体。

[0093] 实施例 1 ~ 6

[0094] 在实施例 1 ~ 6 中,用表 1 中给出的含氟溶液处理吸水率为约 15% 的 $30 \times 15\text{cm}^2$ 的陶砖,可获自 Butech (Spain),在 2bar 的压力下以 150ml/ 分钟进行喷涂约 30 秒。将处理过的陶砖在室温下干燥 24 小时。不进行热处理。干燥后,用 Olympus TGHM 测角器测试处理过的瓷砖与水 (W) 和正十六烷 (O) 的接触角。使用喷洒速率测试测定处理过的瓷砖的防水性。测试结果示于表 1。

[0095] 表 1 :陶砖的防水和防油性能

[0096]

实施例	组合物 (在 100 g BuAc 中)	接触角 (°)		SR
		水	正十六烷	
1	6 g FC-1	117	67	90
2	4.2 g FC-1 + 1.8g Tyzor TiOT	125	70	90
3	6 g FC-2	120	65	90
4	4.2 g FC-2 + 1.8g $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	125	67	90
5	4.2 g FC-2 + 1.8g Tyzor TiOT	122	68	90
6	4.2 g FC-2 + 1.8g $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	120	70	90

[0097] 未处理的瓷砖对水和正十六烷没有抵抗性 (接触角小于 20° , SR = 0)。

[0098] 实施例 7 ~ 9 和对比例 C-1 ~ C-5

[0099] 在实施例 7 ~ 9 中,通过用表 1 中给出的含氟组合物在 BuAc 中的溶液进行喷涂 (在 2bar 的压力下以 150ml/ 分钟涂覆约 30 秒) 处理吸水率为约 10% 的陶砖 (可获自 Ceramicas Calaf, Spain)。将处理过的陶砖在室温下干燥 24 小时。对比例 C-1 是通过用对比含氟聚合物 CFC-1 在醋酸丁酯中的 6% 溶液喷涂瓷砖得到的。对比例 C-2 是通过用 FC-2 在醋酸丁酯中的 35% 溶液得到的。对比例 C-3 ~ C-5 分别是使用对比含氟聚合物 CFC-2 ~ CFC-4 得到的。将处理过的陶砖在室温下干燥 24 小时。干燥后,评价瓷砖的最初和磨损后的防油和防水性能。结果示于表 2。通过应用不同的污染物来测试其抗污性能。在室温下将污染物放置在处理过的瓷砖上 16 小时。使用纸张擦去残余物,肉眼观察瓷砖,使用 1 ~ 5 的范围对其评估 (1 表示无可见污染,5 表示严重污染)。结果总结在表 3 中。

[0100] 表 2 :处理过的陶砖的防水和防油性能

实 施 例	介质	组合物 (在 100 g 介质中 的 g 固体)	SR	接触角 (°)			
				初始水	初始 正十六烷	磨损后 水	磨损后 正十六烷
7	BuAc	6 g FC-1	90	122	70	105	64
8	BuAc	4.2 g FC-1 + 1.8g Tyzor TiOT	90+	130	72	112	70
9	BuAc	6 g FC-2	90	125	68	100	56
C-1	BuAc	6 g CFC-1	90	112	61	67	32
C-2	BuAc	35 g FC-2	90	110	65	74	46
C-3	水	6 g CFC-2	70	73	46	NA	NA
C-4	水	9 g CFC-3	70	82	35	NA	NA
C-5	水	6 g CFC-4	50+	80	40	NA	NA

[0101] [0102] NA : 未得到

[0103] 表 3 : 使用含氟组合物处理过的陶砖的抗污性能

[0104]

实施例	组合物 (在 100 g BuAc 中)	污染物					
		红油	Isobetadine®	黄油	红酒	咖啡	Eosine
7	6 g FC-1	1	1	1	1	1	2
8	4.2 g FC-1 + 1.8g Tyzor TiOT	1	1	1	1	1	2
9	6 g FC-2	1	2	1	2	1	3
C-1	6 g CFC-1	2-3	2	3	2	2	4
C-2	35 g FC-2	2	2	2	2	2	3