

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09C 1/30 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680049897.0

[43] 公开日 2009 年 4 月 15 日

[11] 公开号 CN 101410461A

[22] 申请日 2006.10.25

[21] 申请号 200680049897.0

[30] 优先权

[32] 2005.10.31 [33] US [31] 11/263,284

[86] 国际申请 PCT/EP2006/067760 2006.10.25

[87] 国际公布 WO2007/051747 英 2007.5.10

[85] 进入国家阶段日期 2008.6.30

[71] 申请人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

[72] 发明人 T·迪茨 F·米勒

M·R·纳吉埃罗 J·L·拉塞尔

A·K·塞罗比安 P·温特

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
代理人 于 辉

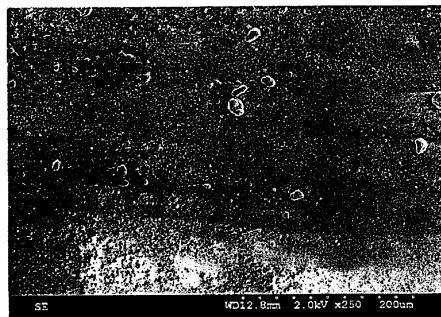
权利要求书 7 页 说明书 59 页 附图 5 页

[54] 发明名称

改进的包含硅烷化的二氧化硅的加工组合物  
及其形成方法

[57] 摘要

为了形成基本上透明的可分离且可更新保护涂层，本发明公开了一种用于加工组合物的方法，由这种加工而获得的组合物以及使用方法。本发明的加工组合物通过在高剪切条件下，在任选存在，然而优选存在地二硅氮烷衍生物的存在下，制备疏水改性二氧化硅颗粒的高度浓缩的分散体而获得。这些加工组合物是用于进一步稀释成最终的处理组合物，任选地同时加入其它功能成分。



1.一种用于制备加工组合物的方法，该方法包括：

(a)通过将含有疏水改性的热解二氧化硅颗粒的二氧化硅颗粒搅拌入一种溶液中以提供所述二氧化硅颗粒的预分散体，所述溶液包含

(i)至少一种通式(I)或(II)的化合物：

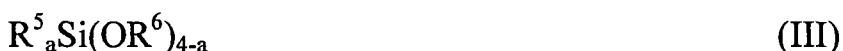


其中  $R^1$ 、 $R^2$  以及  $R^3$  可以相同或不同，并且独立地选自氢，具有 1 至 8 个碳原子的直链或枝化的、饱和或不饱和的烷基链基团，或者具有 6 至 12 个碳原子的芳基， $R^4$  是氢或甲基，并且  $m$  为 3 至 8，以及

(ii)第一挥发性溶剂或者溶剂混合物，其选自具有 2 至 14 个碳原子的直链或枝化的、线性或环状脂肪烃或者芳烃，具有 1 至 6 个碳原子的一价线性或枝化的醇，具有 1 至 6 个碳原子的酮或醛，具有 2 至 8 个碳原子的醚或酯，或者具有 2 至 10 个二甲基硅氧基单元的线性或环状聚二甲基硅氧烷，其中所述预分散体中所述疏水改性的热解二氧化硅颗粒的浓度为所述预分散体总重量的 10 重量%至约 30 重量%，并且其中化合物(I)和/或(II)中任意一种的浓度在所述预分散体总重量的 0.1 和 10 重量%之间；以及

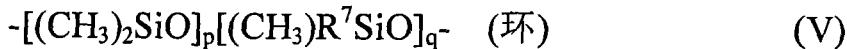
(b)将所述预分散体与分散剂混合，从而提供加工组合物，同时将所述二氧化硅颗粒的中值粒径降低到 100 和 4000nm 之间。

2.如权利要求 1 所述的方法，其中所述溶液进一步包含至少一种选自通式(III)的烷氧基硅烷或者通式(IV)或(V)的烷基改性的线性或环状聚二甲基硅氧烷的耐久剂



其中  $R^5$  是具有 1 至 16 个碳原子的直链或枝化的、饱和或不饱和的烷基链基团，其任选被氟原子、羟基、氨基、巯基或环氧基取代， $R^6$  是具有 1 至 2 个碳原子的烷基链，并且  $a$  是 1 或 2；





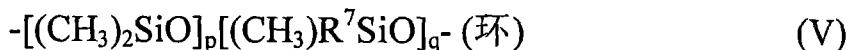
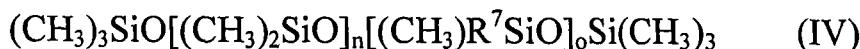
其中  $\text{R}^7$  是 6 至 24 个碳原子的烷基链基团,  $n$  是 1 至 100,  $o$  是 1 至 40,  $p$  是 0 至 7, 并且  $q$  是 1 至 7, 条件是  $(p+q)$  之和至少为 3; 由此使耐久剂(III)和/或(IV)和/或(V)中任意一种的浓度在所述预分散体总重量的 0.1 和 10 重量%之间。

3.如权利要求 1 所述的方法, 其进一步包括(c)使用第二挥发性溶剂或溶剂混合物将所述加工组合物稀释到所述疏水改性的热解二氧化硅颗粒为加工组合物总重量的最低 5 重量%的最终浓度, 所述挥发性溶剂或溶剂混合物选自具有 2 至 14 个碳原子的直链或枝化的、线性或环状脂肪烃、或芳烃, 其任选被氟或氯原子取代, 1 至 6 个碳原子的一价线性或枝化的醇, 1 至 6 个碳原子的酮或醛, 2 至 8 个碳原子的醚或酯, 或者具有 2 至 10 个二甲基硅氧基单元的线性或环状聚二甲基硅氧烷。

4.如权利要求 3 所述的方法, 进一步包括(d)向步骤(b)或步骤(c)中获得的分散体中加入选自通式(III)的烷氧基硅烷或通式(IV)或(V)的烷基改性的线性或环状聚二甲基硅氧烷的耐久剂



其中  $\text{R}^5$  是具有 1 至 16 个碳原子的直链或枝化的、饱和或不饱和的烷基链基团, 其任选被氟原子、羟基、氨基、巯基或环氧基取代,  $\text{R}^6$  是具有 1 至 2 个碳原子的烷基链, 并且  $a$  是 1 或 2;



其中  $\text{R}^7$  是具有 6 至 24 个碳原子的烷基链基团,  $n$  是 1 至 100,  $o$  是 1 至 40,  $p$  是 0 至 7, 并且  $q$  是 1 至 7, 条件是  $(p+q)$  之和至少为 3, 由此使耐久剂(III)和/或(IV)和/或(V)中任意一种的浓度在所述加工组合物总重量的 0.01 和 10 重量%之间。

5.如权利要求 1 所述的方法, 其中在式(I)和(II)中  $\text{R}^4$  是氢,  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  是甲基, 并且  $\text{R}^3$  是氢, 任选被氟原子取代的具有 1 至 8 个碳原子的直链或

枝化的、饱和或不饱和的烷基链基团，任选被氟原子取代的具有 6 至 12 个碳原子的芳基，R<sup>4</sup>是氢或甲基，并且 m 是 3 至 8。

6.如权利要求 5 所述的方法，其中在式(I)和(II)中 R<sup>4</sup> 是氢，R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 是甲基，并且 R<sup>3</sup> 独立地为氢或甲基。

7.如权利要求 5 所述的方法，其中在式(I)和(II)中 R<sup>4</sup> 是氢，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 是甲基。

8.如权利要求 1 所述的方法，其中在所述预分散体中通式(I)和(II)化合物的浓度在 0.1 和 5.0% 之间。

9.如权利要求 1 所述的方法，其中第一挥发性溶剂或溶剂混合物选自具有 2 至 14 个碳原子的直链或枝化的、线性或环状的脂肪烃或芳烃，具有 1 至 6 个碳原子的一价线性或枝化的醇，或者具有 2 至 10 个二甲基硅氧基单元的线性或环状聚二甲基硅氧烷。

10.如权利要求 9 所述的方法，其中第一挥发性溶剂或溶剂混合物含有具有 2 至 10 个二甲基硅氧基单元的线性聚二甲基硅氧烷。

11.如权利要求 9 所述的方法，其中第一挥发性溶剂或溶剂混合物含有具有 3 至 6 个二甲基硅氧基单元的环状聚二甲基硅氧烷。

12.如权利要求 9 所述的方法，其中第一挥发性溶剂是十甲基环戊硅氧烷。

13.如权利要求 1 所述的方法，其中所述中值粒径位于 100 和 3000nm 的范围之间。

14.如权利要求 1 所述的方法，其中所述中值粒径位于 100 和 1000nm 的范围之间。

15.如权利要求 1 所述的方法，其中所述预分散体中所述疏水改性的热解二氧化硅颗粒的浓度为预分散体总重量的 15 重量%至约 25 重量%。

16.如权利要求 1 所述的方法，其中在被配制成处理组合物之后的所述加工组合物在接受表面形成提供斥污和斥水性的可分离且可更新保护涂层，所述可分离涂层基本上是透明的并且对沉积所述涂层前后测量的所述相应表面产生小于  $3.0\Delta E$  单位的变化。

17.一种用于制备加工组合物的方法，该方法包括：

(a)通过将含有疏水改性的热解二氧化硅颗粒的二氧化硅颗粒搅拌入挥发性溶剂或溶剂混合物中来提供所述二氧化硅颗粒的预分散体，所述挥发性溶剂或者溶剂混合物选自具有 2 至 14 个碳原子的直链或枝化的、线性或环状脂肪烃或者芳烃，具有 1 至 6 个碳原子的一价线性或枝化的醇，具有 1 至 6 个碳原子的酮或醛，具有 2 至 8 个碳原子的醚或酯，或者具有 2 至 10 个二甲基硅氧基单元的线性或环状聚二甲基硅氧烷，其中所述预分散体中所述疏水改性的热解二氧化硅颗粒的浓度为所述预分散体总重量的 10 重量%至约 30 重量%；以及

(b)将所述预分散体与分散剂混合从而提供加工组合物，同时将所述二氧化硅颗粒的中值粒径降低到 100 和 4000nm 之间。

18.一种加工组合物，其包括：

中值粒径在 100 和 4000nm 范围之间的 5 至 30 重量%的疏水改性的热

解二氧化硅颗粒；

50 至 95 重量%的挥发性溶剂或溶剂混合物，其选自具有 2 至 14 个碳原子的直链或枝化的、线性或环状的脂肪烃或芳烃，具有 1 至 6 个碳原子的一价线性或枝化的醇，具有 1 至 6 个碳原子的酮或醛，具有 2 至 8 个碳原子的醚或酯，或者具有 2 至 10 个二甲基硅氧基单元的线性或环状聚二甲基硅氧烷；以及

0.01 至 10 重量%的通式(I)或(II)的化合物



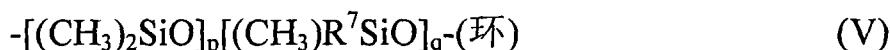
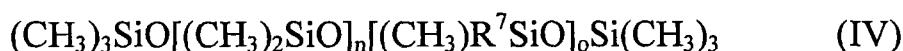
其中  $R^1$ 、 $R^2$  以及  $R^3$  可以相同或不同，并且独立地选自氢，具有 1 至 8 个碳原子的直链或枝化的、饱和或不饱和的烷基链基团，或者具有 6 至 12 个碳原子的芳基， $R^4$  是氢或甲基，并且  $m$  为 3 至 8。

19.如权利要求 18 所述的加工组合物，其进一步包括：

0.01 至 10 重量%的选自通式(III)的烷氧基硅烷或者通式(IV)或(V)的烷基改性的线性或环状聚二甲基硅氧烷的耐久剂



其中  $R^5$  是具有 1 至 16 个碳原子的直链或枝化的、饱和或不饱和的烷基链基团，其任选被氟原子、羟基、氨基、巯基或环氧基取代， $R^6$  是具有 1 至 2 个碳原子的烷基链， $a$  是 1 或 2；



其中  $R^7$  是具有 6 至 24 个碳原子的烷基链基团， $n$  是 1 至 100， $o$  是 1 至 40， $p$  是 0 至 7， $q$  是 1 至 7，条件是  $(p+q)$  之和至少为 3。

20.如权利要求 18 所述的加工组合物，其中在式(I)和(II)中  $R^4$  是氢， $R^1$  和  $R^2$  是甲基，并且  $R^3$  是氢，任选被氟原子取代的具有 1 至 8 个碳原子的直链或枝化的、饱和或不饱和的烷基链基团，任选被氟原子取代的具有

---

6 至 12 个碳原子的芳基，R<sup>4</sup>是氢或甲基，并且 m 是 3 至 8。

21.如权利要求 20 所述的加工组合物，其中在式(I)和(II)中 R<sup>4</sup>是氢，R<sup>1</sup>和 R<sup>2</sup>是甲基，并且 R<sup>3</sup>独立地为氢或甲基。

22.如权利要求 20 所述的加工组合物，其中在式(I)和(II)中 R<sup>4</sup>是氢，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>以及 R<sup>3</sup>是甲基。

23.如权利要求 18 所述的加工组合物，其中所述挥发性溶剂或溶剂混合物含有具有 2 至 10 个二甲基硅氧基单元的线性聚二甲基硅氧烷。

24.如权利要求 18 所述的加工组合物，其中所述挥发性溶剂或溶剂混合物含有具有 3 至 6 个二甲基硅氧基单元的环状聚二甲基硅氧烷。

25.如权利要求 18 所述的加工组合物，其中所述挥发性溶剂是十甲基环戊硅氧烷。

26.如权利要求 18 所述的加工组合物，其中所述二氧化硅颗粒具有位于 100 和 3000nm 范围之间的中值粒径。

27.如权利要求 18 所述的加工组合物，其中所述二氧化硅颗粒具有位于 100 和 1000nm 范围之间的中值粒径。

28.一种加工组合物，其包括：  
中值粒径在 100 和 4000nm 范围之间的 5 至 30 重量%的疏水改性的热解二氧化硅颗粒；以及

50 至 95 重量%的挥发性溶剂或溶剂混合物，其选自具有 2 至 14 个碳原子的直链或枝化的、线性或环状的脂肪烃或芳烃，具有 1 至 6 个碳原子的一价线性或枝化的醇，具有 1 至 6 个碳原子的酮或醛，具有 2 至 8 个碳原子的醚或酯，或者具有 2 至 10 个二甲基硅氧基单元的线性或环状聚二甲基硅氧烷。

29.如权利要求 17 所述的方法，其中在被配制成处理组合物之后的所述加工组合物在接受表面形成提供斥水和斥污性的可分离且可更新保护涂层，所述可分离涂层基本上是透明的，并且对沉积所述涂层前后测量的所述相应表面产生小于  $3.0\Delta E$  单位的变化。

## 改进的包含硅烷化的二氧化硅的加工组合物及其形成方法

### 相关申请的交叉引用

本申请是于 2003 年 12 月 18 日提交的未审公开的美国申请号 10/740,346 的部分继续申请，其在此通过引用并入。

### 技术领域

本发明涉及一种加工组合物(浓缩和稀释的形式)及其形成方法(即，工序)。本发明的加工组合物(浓缩和稀释的形式)可以用于形成处理组合物，该处理组合物能在接受表面通过以下方法来形成本质上透明的、可分离的并且可更新的保护涂层：将含有多个胶态地分散于挥发性溶剂中的疏水颗粒的处理组合物施加于接受表面；使挥发性溶剂蒸发；从而在接受表面沉积一涂层，该涂层提供了斥污和斥水性质、自洁以及易于下次清洁的优点。

### 背景技术

在文献中，自洁涂层的原理是众所周知的。该效应通常需要两个基本特征：一个特征是疏水表面或者表面上的疏水涂层；第二特征是一定程度的表面粗糙度，这两者联合从而产生构造的“超疏水”表面，其显示出高的水接触角，表现为容易排斥水，并且在不需要使用一般清洁剂的情况下，甚至仅用少量的水就能使粘附的微粒土壤脱落。

已知使用疏水材料(例如全氟聚合物)来制造疏水表面。这些表面的进一步改进在于将表面构造在微米至纳米的范围。美国专利 No.5,599,489 公开了这样一种方法，其中通过用适当大小的颗粒轰击，随后全氟化，可以使表面具有特别高的排斥性。

结构与疏水性质的适当组合使得甚至仅有少量水在表面上移动也可以带走粘附的污垢颗粒并且清洁表面(参见，例如，美国专利 No.6,660,363；以及美国专利 No.3,354,022)。

现有技术 EP-B-0 933 388 要求这些自洁表面具有>1 的纵横比以及小于 20mN/m 的表面能；这里将纵横比定义为商数，其是结构高度与其宽度的比率。通常，可在自然界中，例如，在荷叶中发现上述标准。该植物的表面由疏水的蜡状材料组成，并且具有间隔几个微米的凸起(elevation)。水滴基本上仅与这些凸起的峰接触。文献中有许多这种类型斥水表面的描述。

EP-A-0 909 747 教导了生成自洁表面的方法。该表面具有高度为 5 至 200 $\mu\text{m}$  的疏水凸起。这种类型的表面通过在硅氧烷溶液中施加粉末状颗粒和惰性材料的分散体然后固化来制备。从而通过辅助介质，将形成结构的颗粒固定到表面上。

美国专利公开 No.2005/0136217A1 作出结论，人为地使物体表面自洁在技术上是可行的。实现该目所必须的表面结构由凸起和凹陷(depression)组成，其在表面结构的凸起之间具有 0.1 至 200 $\mu\text{m}$  范围的间距，并且凸起的高度范围为 0.1 至 100 $\mu\text{m}$ 。用于该目的的材料由疏水聚合物组成或由永久疏水化的材料组成。必须阻止颗粒从载体基质中的释放。

人们已经从自然界借鉴了该原理。小的接触面降低了粘附具有低表面能的平面所依赖的范德华力水平。例如，荷花植物的叶具有由蜡组成的凸起，它们降低了与水的接触面积。

制造这些构造表面的方法同样是已知的。除了使用主模板(master template)通过注入模制或压印成型法(embossing process)以填充塑造这些结构以外，同样还已知运用向表面施加颗粒的方法。例如，在美国专利 No.5,599,489 中公开了这种方法。

近来，人们试图在纺织品上提供自洁表面。已经发现，通过向纺织品施加微细颗粒  $\text{SiO}_2$ (AEROSIL®)可以产生自洁表面。在这种方法中，使用部分溶解纤维从而实现粘附的溶剂，将 AEROSIL® 材料结合入纺织品纤维的聚合物基体中。

美国专利公开 No.2004/0154106A1 中描述了具有自洁表面的聚合物纤维。在该现有技术公开的内容中，通过这样的方法来获得自洁表面：将表面暴露于含有结构形成颗粒的溶剂，使用该溶剂溶剂化聚合物纤维的表面，将结构形成颗粒粘附至该溶剂化的表面，并且除去溶剂。该方法的缺点在于，在聚合物纤维的加工期间(纺丝、针织等)，使表面自洁的结构形成颗粒

和由此形成的结构可能被破坏，或者有时会完全失去，结果自洁作用也丧失。

美国专利公开 No.2005/0103457A1 描述了具有自洁且斥水表面的纺织片，该表面由至少一种合成的和/或天然的纺织基材 A，以及人造的(至少在某种程度上是)疏水表面组成，所述疏水表面具有由颗粒组成的凸起和凹陷，这些颗粒在没有粘合剂、树脂、或涂层的情况下与基材 A 牢固地结合。通过用至少一种含有不溶颗粒的溶剂处理基材 A，并且除去该溶剂，于是至少一些颗粒牢固地与基材 A 表面结合，从而获得疏水表面。然而，该现有技术的缺陷在于纺织品表面的后整理(finishing)非常复杂。此外，该现有技术要求溶剂与纺织品基材精确匹配。然而，在衣服中通常会有混纺织物存在，因此该匹配变得更加复杂。如果溶剂的匹配不精确，结果可能会对部分衣服造成不可挽回的损害。因此必须在缝制之前处理纺织品表面。

美国专利 No.6,800,354 描述了具有自洁表面的基底以及制备提供自洁性能的基底永久涂层的方法。该方法包括以下步骤：(1)用含有结构形成颗粒以及层形成材料的组合物涂布表面；(2)形成内聚层，该层将结构形成颗粒牢固地固定于表面，然后；(3)用牢固粘附于该构造表面的疏水化试剂使构造表面疏水化。该结构形成颗粒平均直径优选小于 100nm，更优选在 5 至 50nm 之间。在一个实施例中，通过使用 100T 筛网的筛网印刷法用组合物涂布玻璃，从而制备了具有透明的自洁表面的浮法玻璃。所述组合物包括水友好介质中 0.5 重量%硼酸以及 4 重量%初级颗粒平均直径为 12nm 的热解的二氧化硅。干燥之后，在 660°C 下将涂层震动烧制(shock fire)4min。构造表面的疏水化通过在表面上引入十三氟辛基三乙氧基硅烷的乙醇溶液并且在高温下固化来进行。该所述方法的缺点在于其需要多个步骤并且需要高温过程。此外，其产生了不易用简单清洁方法分离的永久涂层。

所有这些涂层的特征在于涂层都是有意被永久施加于物件上的，因此涂层具有这样的缺点，即如果涂层、表面或涂层的表面结构受到刮擦损伤、褪色或任何其它损害时，不能将涂层简单地除去和再施加。如果发生这种损害，必须通过复杂的方法从物件上除去表面结构并且对物件进行再处理，或者如果其外观不能被忍受，则必须将其扔掉。

美国专利公开 No.2005/0136217 A1 表述了一种制备具有斥污且斥水性

能的可分离涂层的方法。这些现有技术涂层通过喷雾施加疏水醇类，例如二十九烷-10-醇或烷二醇，例如二十九烷-5,10-二醇或者蜡来制备。可以用强机械力，例如，刮、刷或高压水处理，或者用含有分散某些结构成型物的清洁剂的水进行处理，从物件上除去美国专利公开 No.2005/0136217 A1 的涂层。美国专利公开 No.2005/0136217A1 中描述的现有技术涂层的缺点在于需要用强力机械除去涂层。为机械除去涂层而使用强力有这样的风险，即，当除去涂层时，物件表面本身也会受到损害。用含有洗涤剂的水处理也同样会依据其性质对物件造成损害。

美国专利公开 No.2004/0213904 描述了一种在物件上制备可分离的斥污且斥水表面涂层的方法，其中在涂布过程中，将疏水颗粒施加到物件的表面，从而在物件的表面产生具有凸起的结构，该结构具有斥污和斥水性质，所述方法包括将疏水颗粒悬浮在烷基改性的硅蜡(silicone wax)的高度挥发硅氧烷溶液中，将该悬浮液施加到物件的至少一个表面上，然后除去高度挥发的硅氧烷。在此现有文献中，给出了用于制备那些表面涂层的组合物的实施例，并且也提供了如何制备它们的方法。该组合物是热解的二氧化硅颗粒在烷基改性硅蜡的十甲基环戊硅氧烷溶液中的分散体，其中热解的二氧化硅颗粒以分散体总重量的 1 至 2 重量% 存在，烷基改性的硅蜡以十甲基环戊硅氧烷溶液的 0.5 重量% 存在。通过将烷基改性的硅蜡溶于十甲基环戊硅氧烷中，然后通过搅拌将热解的二氧化硅分散于该溶液中来制备这些组合物。虽然已经证明，制备提供于上述用途的可分离的斥污且斥水表面涂层的方法与现有技术中已知的方法相比，在不同表面上水滴滚下行为(run-off behavior)和光泽度方面提供了更好的结果，但是它仍然具有一些缺点。尤其是在高光泽度的表面，例如玻璃、拉丝金属(brushed metal)以及清漆的或油漆的表面，用肉眼能容易地看到该涂层是带灰色的或模糊的层，这在很多用途中是不能被接受的。

现有技术中使用的各种方法都在于将目标表面改性为具有足够的粗糙度从而提供能显示出荷花效果的涂层，并且通常制备非透明的涂层和膜，这些涂层和膜有粗劣外观的缺点，尤其是在光泽的、发光的和/或高反射的表面上。进一步地，提供具有改进外观的保护涂层的方法依靠固定剂将材料牢固地固定在和/或埋在经处理的表面上，伴随着制备它们所需的化学、

物理和/或热过程并且产生永久且不可更新的经处理的物件。

因此，本发明的目标在于提供一种用于处理组合物的加工组合物(浓缩和稀释形式)的制备方法，该处理组合物能在各种材料上产生本质上透明的保护性表面涂层。

因此，本发明的目标在于提供一种用于处理组合物中的加工组合物(浓缩和稀释形式)的制备方法，所述处理组合物可以在接受表面产生可分离和可更新的斥污和斥水表面涂层，并且该组合物也可以处理物件以产生相对持久的涂层，然而，可以使用简单的方法分离该涂层，而不需要任何化学或物理改性或者将其转变为下层基底，当需要时则可以将其容易地恢复到它的原来起始状态。

本发明的进一步目标在于提供一种用于处理组合物的加工组合物(浓缩和稀释形式)的制备方法，该处理组合物能在各种材料和基底上提供具有透明、可分离且可更新保护性表面涂层的接受表面。

本发明的进一步目标在于提供一种用于处理组合物的加工组合物(浓缩和稀释形式)的制备方法，该处理组合物能在各种材料和基底上提供具有透明、可分离且可更新保护性表面涂层的接受表面，通过用简单方法除去该涂层并且再施加涂层，可以容易地对其进行更新。

本发明的又一进一步目标在于提供一种用于处理组合物的加工组合物(浓缩和稀释形式)的制备方法，该处理组合物能在各种材料上提供具有透明、可分离且可更新保护性表面涂层的接受表面，从而所述涂层能显示出斥污和斥水性、自洁以及便于下次清洁的优点。

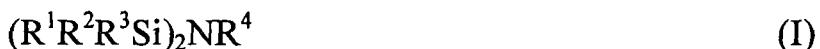
## 发明内容

令人惊讶地发现，通过使用含有处理组合物的疏水改性二氧化硅颗粒可以在接受表面上施加基本上透明的可分离和可更新的保护涂层，前提是通过以下方法制备所述处理组合物(treatment composition)：稀释起始加工组合物(process composition)，任选同时加入其它功能成分，然后在高剪切条件下，在任选，然而优选二硅氮烷(disilazane)衍生物的存在下，在高浓度二氧化硅下对其进行制备。进一步令人惊讶地发现，甚至在没有传统耐久剂的情况下，这些保护涂层也可以显示出优良的耐久性。

根据上述令人惊讶的发现和以上目标，以及以下将提到并且将变得显而易见的内容，本发明的一个方面在于一种制备用于处理组合物的加工组合物的方法，所述处理组合物用于在接受表面施加提供斥污和斥水性的透明、可分离且可更新的保护涂层，该方法包括：

(a)通过将含有疏水改性的热解二氧化硅颗粒的二氧化硅颗粒搅拌入溶液中以提供含有所述二氧化硅颗粒的预分散体，所述溶液包括

(i)通式(I)或(II)的至少一种化合物：



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、和  $R^3$  可以相同或不同，并且独立地选自氢，任选被氟原子取代的具有 1 至 8 个碳原子的直链或枝化的、饱和或不饱和的烷基链基团，任选被氟原子取代的 6 至 12 个碳原子的芳基， $R^4$  是氢或甲基，并且  $m$  是 3 至 8，以及

(ii)第一挥发性溶剂或者溶剂混合物，其选自任选被氟或氯原子取代的具有 2 至 14 个碳原子的直链或枝化的、线性或环状的脂肪烃或者芳烃，具有 1 至 6 个碳原子的一价线性或枝化的醇，具有 1 至 6 个碳原子的酮或醛，具有 2 至 8 个碳原子的醚或酯，或者具有 2 至 10 个二甲基硅氧基单元的线性或环状聚二甲基硅氧烷，其中在预分散体中的疏水改性的热解二氧化硅颗粒的浓度为预分散体总重量的 10 至约 30 重量%，并且其中化合物(I)和/或(II)中任意一种的浓度在预分散体总重量的 0.1 至 10 重量%之间；以及

(b)将所述预分散体与分散剂混合从而提供加工组合物，同时将所述二氧化硅颗粒的中值粒径降低到 100 和 4000nm 之间。

根据以上目标以及以下将提到并且将变得显而易见的内容，本发明的一个方面是一种形成其中没有通式(I)和(II)化合物的加工组合物的方法。

根据以上目标以及以下将提到并且将变得显而易见的内容，本发明的一个方面是一种形成稀释的可流动及可泵送加工组合物的方法，该方法包括在混合步骤(b)之后的稀释步骤(c)，在该步骤中，使用第二挥发性溶剂或溶剂混合物作为稀释剂以使疏水改性的热解二氧化硅颗粒的最终浓度最低为总加工组合物重量的 5%，其中第二挥发性溶剂或溶剂混合物是与第一挥发性溶剂或溶剂混合物相同或不同的溶剂或溶剂混合物。也可以使用耐久

剂或者耐久剂与第二挥发性溶剂或溶剂混合物的组合来进行稀释。

根据以上目标以及以下将提到并且将变得显而易见的内容，本发明的一个方面是一种加工组合物，其包含：

5至30重量%中值粒径在100和4000nm之间的疏水改性的热解二氧化硅颗粒；

50至95重量%的挥发性溶剂或溶剂混合物，其选自具有2至14个碳原子的直链或枝化的、线性或环状脂肪烃或者芳烃，具有1至6个碳原子的一价线性或枝化的醇，具有1至6个碳原子的酮或醛，具有2至8个碳原子的醚或酯，或者具有2至10个二甲基硅氧基单元的线性或环状聚二甲基硅氧烷；以及

0.01至10重量%的通式(I)或(II)的化合物



其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、和R<sup>3</sup>可以相同或不同，并且独立地选自氢，具有1至8个碳原子的直链或枝化的、饱和或不饱和的烷基链基团，具有6至12个碳原子的芳基，R<sup>4</sup>是氢或甲基，并且m是3至8。

根据以上目标以及以下将提到并且将变得显而易见的内容，本发明的一个方面是一种其中没有通式(I)和(II)化合物的加工组合物。在本发明的某些方面，在本发明加工组合物稀释或浓缩形式之一或两者中，同样也可以存在耐久剂。

鉴于以下对优选具体实施方案的详细说明，当与附图和权利要求一起考虑时，本发明的进一步特征和优点对于本领域普通技术人员来说将变得显而易见。

#### 附图说明

结合附图，本领域技术人员将会从以下示例性具体实施方案的描述中更容易地领会到上述及其它方面。

图1是根据美国专利公开No.2004/0213904中所描述方法获得的传统荷花效果涂布制剂的扫描电子显微照片(SEM)图像，其对应于对比方法实施例H，用Dow Corning DC 245液体稀释到0.75重量%作为活性二氧化硅(对比

实施例 21)，并且根据本文以下描述的测试方法，使用 PreVal Sprayer 将其施加到汽车试验板上。

图 2 是本发明的处理组合物一个具体实施方案的 SEM 图像，该处理组合物含有约 0.5 重量% 的活性二氧化硅，该活性二氧化硅是根据本发明方法，根据本发明的处理组合物实施例 15 制备，根据本文以下所描述的本发明方法将其施加于黑色汽车试验板上。

图 3 是经处理的黑色漆板的原子力显微镜(AFM)局部图像(topographical image)，所述经处理的黑色漆板带有根据本发明施加的可更新涂层。

图 4 是处理前未经处理的黑色漆板的 AFM 局部图像，其显示了原始的、未改性的表面。

图 5 是具有本发明加工组合物 R 和 U 典型具体实施方案的分散体的一块流变分布(rheological profile)的图，它们分别在有或没有六甲基二硅氮烷的情况下制备。G' 和 G" 是指在实施例组合物加工描述中指出的条件下测得的作为振荡频率(单位为赫兹(Hz))的函数的复合流变反应曲线的粘弹部分(以帕斯卡(Pa)单位来衡量)。

### 发明详述

在详细描述本发明之前，应当理解，本发明并不局限于具体的例证体系或工艺参数，当然，它们是可以改变的。同样应当理解，本文中所使用的术语仅仅是出于描述本发明特定具体实施方案的目的，它们并不以任何方式限制本发明的范围。

本文中所引用的全部出版物、专利以及专利申请，无论是在前的或者是在后的，都将它们的全文通过引用并入，如同每一单独的出版物、专利或专利申请都被明确且单独地指明其通过引用并入。

必须指出，如同在此说明书及所附权利要求书中所使用的那样，除非含义有明确地规定，否则单数形式“一”、“一种”以及“该”包括复数的对象。因而，例如，提及“表面活性剂”，则包括两种或更多种这样的表面活性剂。

除非另有定义，否则本文中所使用的技术和科学术语具有与本领域普通技术人员通常理解相同的、与本发明相适应的含义。尽管在本发明的实

践中，可以使用许多与本文所描述相似或等价的方法和材料，然而本文描述了优选的材料和方法。

在本申请中，有效量通常是以成分的范围或水平列出的量，如下文所示。除非另有说明，否则(基于 100 重量%的活性物质)，以百分比("%")列出的量是以“重量%”表示的占所述全部组合物或制剂重量百分比的量。

作为本文所使用的，术语“颗粒”是用来包括任何离散颗粒、初级颗粒、初级颗粒的聚集体和/或聚集的集合(aggregated collection)、聚集体的团块和/或成团的集合、和/或胶态分散的颗粒、聚集体、颗粒材料的团块和/或松散的集合、以及它们的组合。

应当指出，粒径测定提供的是所选分布的平均粒径，通常以中值粒径计算，所述分布通过测量液体组合物等分试样形式的材料样品，和/或以表面上施加的表面涂层形式存在的原位材料样品来获得。测定粒径的测量技术根据材料的性质有所区别，为所测量的粒径分布、均值、中值以及平均粒径参数等提供某些可变性。因而，测得的粒径通常表示存在于测量体系中全部各种微粒状结构的平均值和平均分布，该测得的粒径提供了一种平均粒径，该平均粒径的值能从存在的全部初级颗粒、聚集的颗粒和/或成团的颗粒状结构中反应某些贡献比例。

中值粒径(质量中值粒径)，也称为“D<sub>50</sub>”，其是将频率分布分为两半的粒径；百分之五十的质量具有较高直径的颗粒，并且百分之五十的质量具有较低直径的颗粒。根据这种定义，中值粒径本身并不指定粒径分布曲线是否为单峰、双峰或者多峰。

“比表面积”是指例如，由 B.E.T.(Brunauer, Emmett 和 Teller)法测定的每单位固体颗粒重量的表面积。

如上所述，本发明的一个方面涉及一种加工组合物及其形成方法(即，工序)。可以将本发明的加工组合物(其可以是或不是稀释形式)配制成处理组合物，该处理组合物可以在相应表面形成提供斥水和斥污性的可分离且可更新的保护涂层。根据本发明，该可分离涂层基本上是透明的，并且在该涂层沉积前后，所测得的相应表面的变化小于 3.0 Δ E 单位。应当指出，在某些用途中，提供可流动且可泵送分散体的稀释的加工组合物比本发明未稀释的加工组合物更加可取。

本发明的加工组合物包括中值粒径在 100 和 4000nm 之间，优选在 100 至 3000nm 之间，并且甚至更优选在 100 至 1000nm 之间的 5 至 30 重量%，优选 5 至 25 重量%，甚至更优选 5 至 15 重量%，并且最优选 5 至 10 重量% 的疏水改性的热解二氧化硅颗粒(在下文中将更详细地描述)。本发明的加工组合物还包括 50 至 95 重量%，优选 75 至 95 重量%，并且甚至更优选为 90 至 95 重量% 的挥发性溶剂或溶剂混合物(下文中将更详细地描述)。存在于本发明加工组合物中的挥发性溶剂或溶剂混合物(例如，第一挥发性溶剂或溶剂混合物)已在预分散体的形成期间加入，并且部分(例如，第二挥发性溶剂或溶剂混合物)可以是在加工组合物的形成之后作为稀释剂加入。在下文中提到的各种挥发性溶剂或溶剂混合物中，在一个具体实施方案中优选挥发性溶剂或溶剂混合物含有具有 2 至 10 个二甲基硅氧基单元的线性聚二甲基硅氧烷。在又一个具体实施方案中，优选本发明加工组合物中的挥发性溶剂或溶剂混合物含有具有 3 至 6 个二甲基硅氧基单元的环状聚二甲基硅氧烷。一种存在于本发明加工组合物中的高度优选的挥发性溶剂为十甲基环戊硅氧烷。

在本发明的某些具体实施方案中，加工组合物可以任选包含 0.01 至 10 重量%，优选 0.01 至 5 重量%，并且甚至更优选 0.01 至 1 重量% 的通式(I)或(II)的化合物



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、和  $R^3$  可以相同或不同，并且独立地选自氢，任选被氟原子取代的具有 1 至 8 个碳原子的直链或枝化的、饱和或不饱和的烷基链基团，或者任选被氟原子取代的具有 6 至 12 个碳原子的芳基， $R^4$  是氢或甲基，并且  $m$  是 3 至 8。

在其中存在式(I)和(II)化合物的具体实施方案中，优选  $R^4$  为氢， $R^1$  和  $R^2$  为甲基，并且  $R^3$  是氢，任选被氟原子取代的具有 1 至 8 个碳原子的直链或枝化的、饱和或不饱和的烷基链基团，任选被氟原子取代的具有 6 至 12 个碳原子的芳基， $R^4$  是氢或甲基，并且  $m$  是 3 至 8。更优选地，当式(I)和(II)化合物存在于本发明的加工组合物中时， $R^4$  为氢， $R^1$  和  $R^2$  为甲基，并且  $R^3$  独立地为氢或甲基。甚至更优选地，可以任选存在其中  $R^4$  为氢， $R^1$ 、

$R^2$ 、以及  $R^3$  为甲基的式(I)和(II)的化合物。

在本发明的又一具体实施方案中，本发明的加工组合物中也可以存在任选的耐久剂(在下文中将更详细地描述)。应当指出，尽管本发明意图使用耐久剂，然而本申请的申请人已经令人惊讶地发现使用源自本发明加工组合物(稀释的或未稀释的)(其含有二硅氮烷衍生物)的处理组合物而获得的保护涂层的耐久性与现有技术中包含耐久剂的组合物基本上没有区别。应当指出，当使用耐久剂时，其可以在提供预分散体的初始阶段期间加入或者在混合之后加入。当存在耐久剂时，基于总加工组合物，该耐久剂以 0.01 至 10 重量%，更优选 0.01 至 5 重量%，并且甚至更优选 0.01 至 1 重量% 的浓度存在于本发明的加工组合物中。

上文所描述的本发明加工组合物由以下方法形成：首先通过将含有疏水改性的热解二氧化硅颗粒的二氧化硅颗粒搅拌入溶剂中以提供该二氧化硅颗粒的预分散体，所述溶液包含

(i)任选至少一种通式(I)或(II)的化合物：



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  以及  $m$  如上文所定义，以及

(ii)第一挥发性溶剂或者溶剂混合物，其选自任选被氟或氯原子取代的具有 2 至 14 个碳原子的直链或枝化的、线性或环状脂肪烃或者芳烃，具有 1 至 6 个碳原子的一价线性或枝化的醇，具有 1 至 6 个碳原子的酮或醛，具有 2 至 8 个碳原子的醚或酯，或者具有 2 至 10 个二甲基硅氧基单元的线性或环状聚二甲基硅氧烷，其中在预分散体中的疏水改性的热解二氧化硅颗粒的浓度为预分散体总重量的 10 重量%至约 30 重量%。根据本发明，当使用式(I)和(II)化合物时，基于预分散体的总重量，化合物(I)和/或(II)中任意一种的浓度在 0.1 和 10 重量%之间，优选在 0.1 至 5 重量%之间，并且甚至更优选在 0.1 至约 3 重量%之间。在预分散体的制备中也可以使用任选的耐久剂。二氧化硅颗粒，任选的二硅氮烷衍生物，第一挥发性溶剂或溶剂混合物，以及任选耐久剂的量在能提供上述最终加工组合物中各组分量的范围内。通过使用本领域众所周知的传统搅拌设备在本发明的此处实现搅拌。

在提供预分散体之后，然后用分散机混合预分散体以提供本发明的加

工组合物，同时将二氧化硅颗粒的中值粒径缩小到 100 和 4000nm 之间，更优选 100 和 3000nm 之间，并且甚至更优选 100 和 1000nm 之间。下文中将更详细地描述用于本发明该阶段的条件和分散机。

上述步骤提供了浓缩的，即，未稀释的本发明的加工组合物。可以通过在搅拌下向其中加入第二挥发性溶剂或溶剂混合物和/或耐久剂来稀释本发明的加工组合物。第二挥发性溶剂或溶剂混合物可以包含与用于形成预分散体的相同或不同的挥发性溶剂或溶剂混合物。应当指出，下文中提供的包括挥发性溶剂描述的内容包括第一挥发性溶剂和第二挥发性溶剂两者。可以实现将含有疏水改性的热解二氧化硅颗粒的加工组合物稀释至最低 5 重量% 的最终浓度。与本发明加工组合物的浓缩形式相比，该方法提供了通常更具流动性和可泵送性(即，易于加工性)的加工组合物。

### 疏水改性的二氧化硅

可用于本发明的适当疏水改性的热解二氧化硅颗粒包括已用任何本领域已知方法疏水化的二氧化硅颗粒。在本发明的某些具体实施方案中，所使用的二氧化硅是胶体二氧化硅。胶体二氧化硅通常是通过适当方法制备以降低粒径并且改变表面性质的热解二氧化硅。本领域改变表面性质的普通方法是制备热解二氧化硅，例如通过在高温气相水解的条件下，用表面改性硅化合物(例如二氯二甲基硅(silicon dimethyl dichloride))制备二氧化硅材料。这种产品是可以从多种来源商购得到的，包括 Cabot Corporation、Tuscola, IL(商品名为 CAB-O-SIL)以及 Degussa, Inc., Piscataway, NJ(商品名为 AEROSIL)。

适当的疏水改性的热解二氧化硅颗粒包括，但是不限于：从 Degussa Corporation, Parsippany, NJ 商购得到的那些二氧化硅颗粒，如 AEROSIL® 商品名下的 R 系列以及 AEROXIDE® LE 商品名下的产品。不同的 AEROSIL® R 和 AEROXIDE® LE 类型在疏水涂层的种类、 BET 表面积、 平均初级粒径以及碳含量方面具有差异。疏水性质是适当疏水处理的结果，例如，用至少一种来自有机硅烷、 烷基硅烷、 氟化硅烷、 和/或二硅氮烷之一的化合物进行处理。可商购的实例包括 AEROSIL® R 202, AEROSIL® R 805, AEROSIL® R 812, AEROSIL® R 812 S, AEROSIL® R 972, AEROSIL®

R 974, AEROSIL® R 8200, AEROXIDE® LE-1 以及 AEROXIDE® LE-2。

当通过使用能使二氧化硅颗粒表面进行适当疏水的疏水化材料进行疏水改性时，其它二氧化硅材料也是合适的。适当的疏水化材料包括本领域中通用的能与二氧化硅材料兼容使用以使它们表面适当疏水的全部材料。适当的实例包括，但不限于：有机硅烷、烷基硅烷、氟化硅烷、和/或二硅氮烷。适当的有机硅烷包括，但是不限于：烷基氯硅烷；烷氧基硅烷，例如，甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、聚三乙氧基硅烷；三烷氧基芳基硅烷；异辛基三甲氧基硅烷；N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧乙氧乙氧基乙基氨基甲酸酯；N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧乙氧乙氧基乙基氨基甲酸酯；聚二烷基硅氧烷，包括，例如，聚二甲基硅氧烷；芳基硅烷，包括，例如，取代和未取代的芳基硅烷；烷基硅烷，包括，例如，取代和未取代的烷基硅烷，包括，例如，甲氧基和羟基取代的烷基硅烷；以及它们的组合。某些适当的烷基氯硅烷包括，例如，甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、辛基甲基二氯硅烷、辛基三氯硅烷、十八烷基甲基二氯硅烷以及十八烷基三氯硅烷。其它的适当材料包括，例如，甲基甲氧基硅烷，例如，甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷以及三甲基甲氧基硅烷；甲基乙氧基硅烷，例如，甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷以及三甲基乙氧基硅烷；甲基乙酰氧基硅烷，例如，甲基三乙酰氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷以及三甲基乙酰氧基硅烷；乙烯基硅烷例如乙烯基三氯硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷、乙烯基二甲基氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷以及乙烯基二甲基乙氧基硅烷。

可用于本发明作为操作助剂的二硅氮烷是本领域中众所周知的。适当的二硅氮烷包括，例如，但是不限于：六甲基二硅氮烷、二乙烯基四甲基二硅氮烷以及双(3,3-三氟丙基)四甲基二硅氮烷。环硅氮烷同样也是适当的，并且包括，例如，八甲基环四硅氮烷。应当指出，上述二硅氮烷和环硅氮

烷一般具有上述基本式(I)和(II)。因而，这些二硅氮烷和环硅氮烷可以用作疏水改性的热解二氧化硅颗粒的疏水化材料以及形成上述预分散体的操作助剂之一或者它们两者。

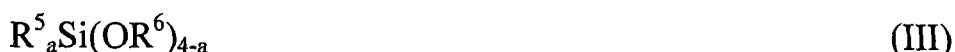
适当的氟化硅烷包括氟化的烷基-、烷氧基-、芳基-和/或烷基芳基-硅烷，以及全氟化的烷基-、烷氧基-、芳基-和/或烷基芳基-硅烷。氟烷基硅烷的实例包括，但不限于：由 Degussa 以商品名 Dynasylan 销售的那些氟烷基硅烷。适当氟化烷氧基-硅烷的一个实例是全氟辛基三甲氧基硅烷。

### 加工设备

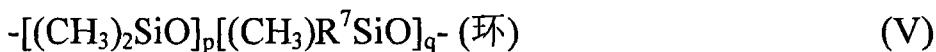
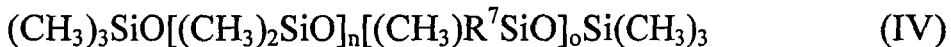
用于有效分散本发明疏水改性的热解二氧化硅颗粒的适当设备包括任何种类的装置，只要其能够对浓缩微粒状浆料施加足够高的剪切力，从而在根据本发明方法使用约 1000 至 1,000,000 纳米初始粒径的情形中，能有效地将浆料中颗粒的平均粒径分布降低至 100 至 4,000 纳米。适当地实例包括，但是不限于：基于转子定子原理的混合器和/或分散机，例如可由位于英格兰 Chesham Bucks 河畔的 Silverson Machines 获得的 L4RT 机型。进一步的适当实例是使用溶解器或分散机叶片(dispenser blade)的混合器，例如可由 Dispermat(BYK-Gardner, Geretsried, Germany)获得的 CV 机型，和/或可由 Heynau Getriebe, Landshut, Germany 获得的 H-Trieb 4REB/L 机型。也可以使用水平碾磨机来实现有效的分散，一个适当的实例是来自 OKK USA Company, Glendale Heights, IL 的 MH2P 机型。

### 耐久剂

本发明的加工和/或处理组合物中可以任选包含耐久剂。当含有耐久剂时，一个可行的具体实施方案是在加工步骤期间加入该耐久剂。适当的耐久剂可以选自通式(III)的烷氧基硅烷



其中  $R^5$  是任选被氟原子、羟基、氨基、巯基、或环氧基取代的具有 1 至 16 个碳原子的直链或枝化的、饱和或不饱和的烷基链基团， $R^6$  是具有 1 至 2 个碳原子的烷基链， $a$  是 1 或 2；或者选自通式(IV)和(V)的烷基改性的线性或环状聚二甲基硅氧烷



其中  $R^7$  是具有 6 至 24 个碳原子的烷基链基团,  $n$  是 1 至 100,  $o$  是 1 至 40,  $p$  是 0 至 7,  $q$  是 1 至 7, 条件是  $(p+q)$  之和最小为 3。

适合在这里使用的其它耐久剂还包括之前美国专利公开 No.2004/0213904 A1 中公开的那些耐久剂。

这里所使用的耐久剂的水平通常在组合物总重量的 0.1 和 10 重量% 之间。

### 挥发性溶剂

本发明的加工组合物和/或处理组合物中使用挥发性溶剂作为液体载体, 该液体载体用于传递处理组合物并且以能够在表面上形成功能保护涂层的方式有效地将其施加至接受表面的方法中。

适当的挥发性溶剂选自具有任选被氟或氯原子取代的 2 至 14 个碳原子的芳族的、枝化的、环状的、和/或线性的烃, 具有 1 至 6 个碳原子的一价线性的或枝化的醇、醛或酮, 具有 2 至 8 个碳原子的醚或酯, 具有 2 至 10 个二甲基硅氧基单元的线性或环状聚二甲基硅氧烷, 或者它们的混合物。适当挥发性溶剂的实例包括, 但不限于: 正丙烷、正丁烷、正戊烷、环戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷、异十二烷、煤油、甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、1-丁醇、二甲醚、二乙醚、石油醚以及乙酸乙酯、以商品名 Dow Corning 200 Fluid 1cst 销售的八甲基三硅氧烷、以商品名 Dow Corning 245 销售的十甲基环戊硅氧烷(可由 Dow Chemical 获得)、TEGO® Polish Additiv 5(可由 Degussa 获得)、全氟化溶剂, 并且在适合的环境中也可以适当地使用其它例如氯化溶剂的卤化材料。

可以使用的其它溶剂包括那些具有一定水溶性和/或水混溶性, 并且至少具有一定与水或湿气(可能存在于本发明的处理组合物中, 或通过加工、包装以及在运用期间被引入本发明的处理组合物中)结合能力的有机溶剂。虽然在加工、包装、存储以及使用期间, 这些溶剂可以单独使用, 也可以以任何能稳定疏水改性的二氧化硅颗粒分散体的适当组合或混合物形式使用, 但是除了更具挥发性的溶剂之外, 通常会加入这些溶剂。

适当的有机溶剂包括，但不限于： $C_{1-6}$  烷醇、 $C_{1-6}$  二醇、 $C_{1-10}$  烷撑二醇烷基醚、 $C_{3-24}$  烷撑二醇醚、聚二醇、短链羧酸、短链酯、异构烷烃、松香水、烷基芳香烃、萜烯、萜烯衍生物、萜类、萜类衍生物、甲醛、以及吡咯烷酮。烷醇包括，但不限于：甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、以及己醇，以及它们的异构体。二醇包括，但不限于：亚甲基二醇、亚乙基二醇、亚丙基二醇以及亚丁基二醇。烷撑二醇醚包括，但不限于：乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单己醚、二甘醇单丙醚、二甘醇单丁醚、二甘醇单己醚、丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇正丙基醚、丙二醇单丁醚、丙二醇叔丁醚、二-或三-聚丙二醇甲基醚或二-或三-聚丙二醇乙基醚或二-或三-聚丙二醇丙基醚或二-或三-聚丙二醇丁基醚、乙二醇醚的乙酸酯和丙酸酯。短链羧酸包括，但不限于：乙酸、乙醇酸、乳酸以及丙酸。短链酯包括，但不限于：乙二醇乙酸酯，以及环状或线性挥发性甲基硅氧烷。

为了改变蒸发率，可以任选以和更具挥发性溶剂组合的形式含有挥发性较低的有机溶剂。挥发性较低有机溶剂的实例为那些具有较低蒸气压的溶剂，例如那些蒸气压小于 0.1mmHg(20°C)的溶剂，其包括，但不限于：二丙二醇正丙醚、二丙二醇叔丁醚、二丙二醇正丁醚、三丙二醇甲醚、三丙二醇正丁醚、二甘醇丙醚、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚乙酸酯、二甘醇乙醚乙酸酯、以及二甘醇丁醚乙酸酯(全部可由 ARCO Chemical Company 获得)。

在本发明的加工组合物中，挥发性溶剂通常以 50 至 90 重量%之间的浓度存在。

如上所述，可以将本发明的加工组合物配制成处理组合物，该处理组合物除了本发明的加工组合物之外，还可以包含其它添加剂，包括悬浮剂、功能添加剂、以及挥发剂(propellant)，下文中将更详细地描述这些添加剂。

### 挥发剂

可以任选与本发明的处理组合物联合使用的挥发剂是那些本领域众所周知的传统挥发剂，包括，例如，具有 1 至 10 个碳原子的烃，例如正丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、以及它们的混合物；二甲醚及其掺合

物以及单独的氯代-、氯氟代-和/或氟代烃-和/或氢氯氟烃(HCFC)或者它们的混合物。有用的可商购组合物包括 A-70(可由例如 Diversified 和 Aeropress 公司获得的蒸气压为 70p.s.i.g. 的 Aerosol<sup>®</sup>组合物)以及 Dymel<sup>®</sup>152a(由 DuPont 获得的 1,1-二氟乙烷)。例如二氧化碳，压缩空气、氮气的压缩气体也适合作为挥发剂，并且也可以单独或者组合使用高密度流体或超临界流体，或者与其它挥发剂类型组合使用。

在使用挥发剂进行分散施加时，通过启动气溶胶型容器的调节喷嘴将本发明的处理组合物分散到需要处理的表面上，当本发明的处理组合物沉积到表面上时，用根据此处所述的施加方式处理该表面，挥发剂通常在分散步骤中消散，以使得在本发明的处理组合物冲击待处理表面时，只有最小残余量的挥发剂与该组合物保持缔合(associate)。尽管同样也可以适当使用无挥发剂协助的施放工具作为替换，但是可以认为，由极其迅速的挥发剂消散而产生的雾化，本质上产生了有助于形成均匀雾化状态的极其微小的本发明的处理组合物小液滴，并使得液态的本发明的处理组合物能在表面沉积形成均一且一致的膜。

如果使用挥发剂，其量通常为气溶胶配制品的约 1 重量%至约 75 重量%。通常，为了提供本发明的处理组合物优良的雾化和输送，特定挥发剂的使用量应当在 70°F 下提供约 20 至约 150p.s.i.g. 的内部压力。

### 悬浮剂

本发明的处理组合物中可以任选包含悬浮剂以改善本发明组合物的悬浮和/或分散性能。当使用悬浮剂时，悬浮剂可以起到改善处理组合物中含有的疏水改性的热解二氧化硅颗粒、其它固体颗粒状添加剂、以及其它任选试剂和功能助剂的悬浮和分散性能。它们通常以足以稳定的含量使用，因而当存在时，该使用含量不会对通过使用含有它们的本发明的处理组合物来制备的膜的有益的透明性质造成负面的影响。

适当的悬浮剂包括聚合物和表面活性剂，以及它们的组合。

聚合物型悬浮剂包括阴离子、阳离子以及非离子聚合物。实例包括，但不限于：乙烯基聚合物，例如，CTFA 名称为 Carbomer 的交联丙烯酸聚合物，纤维素衍生物以及改性的纤维素聚合物，例如，甲基纤维素、乙基

纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、硝化纤维素、纤维素硫酸钠、羧甲基纤维素钠、结晶纤维素、纤维素粉，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯醇，瓜尔胶，羟丙基瓜尔胶，黄原胶，阿拉伯树胶，黄芪胶，半乳聚糖，角豆树胶，瓜尔胶，刺梧桐树胶，角叉菜胶，果胶，琼脂，榅桲籽(*Cydonia oblonga* Mill)，淀粉(米、玉米、马铃薯、小麦)，藻类胶体(藻类提取物)，微生物聚合物，例如，葡聚糖、琥珀酰葡聚糖、pulleran，淀粉基聚合物，例如，羧甲基淀粉、甲基羟丙基淀粉，藻酸基聚合物，例如，藻酸钠、藻酸丙二醇酯，丙烯酸酯聚合物，例如，聚丙烯酸钠、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酰胺、以及聚乙烯亚胺。

其它任选的悬浮剂包括阴离子、阳离子、非离子、两性以及两性离子表面活性剂。可被归为酰基衍生物的可用作颗粒悬浮剂的表面活性剂实例包括长链氧化胺及其混合物。美国专利 No.4,741,855 中描述了该类型的示例性悬浮剂。其它适当的悬浮剂包括优选具有约 16 至约 22 个碳原子的脂肪酸乙二醇酯。同样适当的有：硬脂酸乙二醇酯，包括单硬脂酸酯和二硬脂酸酯两种；脂肪酸烷醇酰胺，例如，硬脂酸单乙醇酰胺、硬脂酸二乙醇酰胺、硬脂酸单异丙醇酰胺以及硬脂酸单乙醇酰胺硬脂酸酯；长链酰基衍生物，包括长链脂肪酸的长链酯，例如，硬脂酸硬脂醇酯以及十六酸鲸蜡酯；长链烷醇酰胺的长链酯，例如，硬脂酰胺二乙醇酰胺二硬脂酸酯(stearamide diethanolamide distearate)、硬脂酰胺单乙醇酰胺硬脂酸酯(stearamide monoethanolamide stearate)；以及甘油酯，例如，甘油二硬脂酸酯、三羟基硬脂精(其商业实例为可由 Rheox,Inc.获得的 Thixin<sup>®</sup>)。同样适合的还有长链酰基衍生物、长链羧酸乙二醇酯、长链氧化胺、以及长链羧酸烷醇酰胺。

其它适合用作悬浮剂的长链酰基衍生物包括 N,N-二烃基酰氨基苯甲酸及其可溶性盐，包括例如钠盐和钾盐；可由 Stepan Company(Northfield,III.,USA)商购的该系列的 N,N-二(氢化)C<sub>16</sub>、C<sub>18</sub> 以及牛油酰氨基苯甲酸类。

用作悬浮剂的适当长链氧化胺的实例包括更长链的烷基二甲基氧化胺，例如，硬脂酰基二甲基氧化胺。

其它适当的悬浮剂包括具有碳原子数为约 12 或更多的脂肪烷基部分的

伯胺，其实例包括棕榈胺或者硬脂胺；以及具有两个各自具有至少约 12 个碳原子的脂肪烷基部分的仲胺，其实例包括二棕榈酰胺或二(氢化牛脂)胺。还有其它适当悬浮剂，包括二(氢化牛脂)邻苯二甲酸酰胺，以及交联的马来酐-甲基乙烯基醚共聚物。

此外，本发明的处理组合物中也可以适当地使用本领域已知的其它聚合物和表面活性剂材料，前提是当施加于接受表面时，它们不会对保护膜的性能产生负面影响。

当含有悬浮剂时，通常其以最终处理组合物的约 0.001 至 5 重量%的量来使用，或者以不对通过利用本发明提供的膜的所期望的有益光学性质产生负面影响的量来使用。

### 功能附加剂

本发明的处理组合物、方法以及处理包可以任选进一步包括一种或多种功能附加剂。功能附加剂可以与本发明的处理组合物组合，在浓缩的加工材料或加工组合物的加工期间混合，或者在根据本文所描述的方法和处理包分散和施加本发明的处理组合物期间同时进行后加入或输送。

任选含有功能附加剂(functional adjunct)，从而使处理组合物，或者通过使用该处理组合物和/或使用它们的处理包而提供的所得保护涂层具有至少一种额外的有益性质、功能和/或必然优点(corollary benefit)，或者增强其美感。功能性质可以是一种由于改善储藏稳定性，因而引入例如但不限于：相稳定剂、防腐剂、分散剂等，包括它们的组合，以改善包装时处理组合物的贮藏性质从而提供改进产品性能的性质。此外，为了改善施加步骤(将处理组合物分散并且施加至目标表面以提供本文所述本发明保护性质的步骤)，可以使用提供改进分散性质的功能附加剂，包括，例如，流平剂、雾化助剂、润湿剂、铺展剂、蒸发调节剂、溶剂偶合剂(solvent coupler)、干燥助剂、共沸共溶剂、液滴大小调节剂等，包括它们的组合。

可以含有进一步的功能附加剂，它们为存在于经本发明的处理组合物处理的表面上的保护膜提供改善的保护优点和/或必然优点。提供这种改善保护优点和/或必然优点的适当功能附加剂可以选自紫外线吸收剂、紫外线阻滞剂、自由基清除剂、荧光增白剂、着色剂、染料、颜料、光敏颗粒、

变色染料、褪色染料、漂白剂、固定剂、香料、芳香剂、气味控制剂、抗静电剂、以及它们的组合。

当含有功能附加剂时，通常其以最终处理组合物的约 0.001 至 5 重量% 的量来使用，或者以不对利用本发明提供的膜的所期望的有益光学性质产生负面影响的量来使用。

## 水

由于本文所描述的本发明的处理组合物通常是无水的，因此通常要从组合物，以及所使用的材料，包括选择没有过多水和/或湿气的任选功能附加剂中排出水。这里所述的本发明的处理组合物以及施加方法可以允许有些水，尤其是在使用偶合溶剂(选自水混溶性的、水溶性的、和/或部分水溶性的溶剂或者它们的组合)作为处理组合物中任选功能附加剂的情况下。如果存在水，其可以是去离子化的工业软水，或者用于任何特定用途的适当等级的水。

对于无水处理组合物，优选将水限制到小于 5 重量% 或 5 体积% 的含量，更优选小于 2 重量% 或 2 体积% 并且最优选小于 1 重量% 或 1 体积%。当使用偶合溶剂时，可以存在明显更高含量的水，只要水和任何必要的偶联剂的含量不与本发明的处理组合物在施加它们的接受表面形成透明、可更新且持久的表面保护涂层的能力相抵触，任何含量都是适当的。

## 使用范围

使用本发明的处理组合物以及根据本发明方法的方法、处理组合物以及处理包可以用于处理基底、材料、物件、和/或物体的接受表面，其中相应表面能接受处理并且能在表面上有持久且非永久性的沉积膜，该膜含有二氧化硅颗粒团形式的疏水改性的热解二氧化硅颗粒。

本发明的处理组合物可以用于处理各种无生命物件的接受表面，包括含有无孔和多孔表面的汽车和家用材料，以及它们各自的表面。适当汽车表面和物件的实例包括，但是不限于：车轮、轮眉、轮圈盖、可拆卸轮圈盖、挡泥板、车仪表板以及上漆的表面、清漆涂布的汽车表面、金属、上漆的金属支架、镀铬物件、保险杆、保险杆贴纸、昆虫挡板、挡雨板、乙

烯材料，包括汽车行李箱、轮圈盖、可折叠蓬顶、露营雨篷、遮阳板、车罩、汽车牌照、塑料制品、镜罩、信号灯镜罩、刹车灯镜罩、头灯以及雾灯镜罩等。适当内部汽车表面的实例包括，但不限于：乙烯和内部装饰表面、仪表盘、缓冲仪表镜罩、座位、地毯、地板滑槽(floor runner)、喇叭罩等。

本发明的处理组合物可以用于家庭内外的物件和表面上，包括例如，厨房和浴室区域、居住区域、内部表面和外部表面。适当表面同时包括多孔和无孔表面、材料和基底。无孔表面的非限制性实例包括金属、金属氧化物、铝、阳极化铝、上漆基底、不锈钢、铬、清漆涂布的汽车表面、弹性体、乙烯基类、塑料、聚合物、密封木材、层合体、复合材料等。多孔表面的非限制性实例包括纤维、纺织品、无纺织物、纺织材料、泡沫基底、布料、服装、皮革、室内装饰、地毯、窗帘、大理石、花岗岩、水泥浆、砂浆、混凝土、抹墙粉、石膏、土砖、粉饰泥灰、砖块、无釉砖、瓷砖、无釉瓷、瓷器、粘土、壁纸、纸板、纸、木材等。

家居内部和周围的合适表面和物件的实例包括，但不限于：天花板、墙壁、壁纸、地板、台上盆(counter top)、洗涤盆、后挡板、柜、木嵌板、层板、石头、花岗岩、大理石、石灰石、瓷砖、瓷器、塑料、聚合物、涂布材料、堵缝、水泥浆、抹墙粉、淋浴壁、淋浴围墙、含有布料的淋浴窗帘、塑料和分层的、卫生间、坐浴盆等。可以根据本发明处理的适当物件和材料进一步包括地毯、家具、布帘、窗帘、遮光帘、乙烯基类遮光帘、拉帘、小块地毯、装饰物品等。

其上可使用本发明的家庭外部表面和材料包括外墙、装饰品、门、槽、窗、幕和窗罩等。适于处理的建筑材料包括木材、上漆表面、金属表面、乙烯基类、接受玻璃、包括塑性材料的聚合物基底、以及例如位于外部环境中的土砖、粘土、混凝土、石头、砖块、砂浆、粉饰灰泥、板壁等的多孔材料。

### 聚合物基底

根据本发明方法和本文所述组合物处理的物件可以选自含有聚合物基底结构的物件，所述聚合物基底通常显示出疏水的表面性质，因为当水施

加于它们未经处理的表面时，它们显示出集中污垢和/或水珠的倾向。物品包括那些完全由聚合物基底、膜、或涂层构造的、与它们层压形成的、和/或涂有它们的物件。

聚合物基底包括被制成结构材料的缩聚物，所述结构具有至少一个可处理或接受表面。这些聚合物基底可以具有任何物质形态，例如，但不限于：板、模塑形式、泡沫、片、固体表面、在第二基底上的层压膜和涂层等。聚合物基底可以具有任何所需的物理性能，例如，但不限于：基本上有弹性的、非弹性的、柔性的、可压缩的、或者本质上刚性的形式，以及它们的组合。

本发明适当物件包括那些通常存在于家庭和商业环境中以及家庭和商业环境周围的结构的构成物和物件，其特征在于具有至少一个含有疏水聚合物基底的可处理表面，这些构成物和物件例如包括，但不限于：塑料、用于地板结构的弹性体和层压制件、瓷砖、面板、墙壁、门、天花板、浴缸、淋浴间、洗涤盆、柜、台上盆、支架等。

构成它们的适当聚合物基底和物件包括，但不限于：聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰胺、聚氨酯、聚酯、聚乙烯、聚氯乙烯(PVC)、氯化聚偏二氯乙烯、聚丙烯酰胺、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚芳醚酮、聚(环己烷二羧酸环己二亚甲酯)、聚(对苯二甲酸环己二亚甲酯)、聚(对苯二甲酸环己二亚甲酯)乙二醇、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚(对苯二甲酸乙二酯)乙二醇、聚酮、聚缩醛、聚甲醛、聚(苯撑醚)、聚(苯撑硫醚)、聚(苯撑砜)、聚苯乙烯、聚砜、聚四氟乙烯、聚氨酯、聚(偏二氟乙烯)、聚酰胺、聚酰胺热塑性弹性体、聚丁烯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸丙二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚羟基烷酯、聚丙烯酸酯、聚(甲基)异丁烯酸酯(PMMA)、聚对苯二甲酸三甲酯、聚偏二氯乙烯以及它们的组合。

构成它们的适当聚合物基底和物件进一步包括由选自丙烯酸酯、丙烯腈、丁二烯、乙烯、甲醛、马来酐、三聚氰胺、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、苯酚、丙烯、苯乙烯、尿烷以及乙酸乙烯酯的一种或多种单体制成的共聚材料。这些共聚材料的具体实例(以及它们的通用工业缩写)包括丙烯腈:丁二烯:苯乙烯(ABS)、丙烯腈:苯乙烯:丙烯酸酯(ASA)、乙烯:丙烯(E/P)、乙烯:乙酸乙烯酯(EVAC)、甲基丙烯酸甲酯:丙烯腈:丁二烯:苯乙烯(MABS)、

甲基丙烯酸酯:丁二烯:苯乙烯(MBS)、三聚氰胺:甲醛(MF)、三聚氰胺:苯酚:甲醛(MPF)、苯酚:甲醛(PF)、苯乙烯:丁二烯(SB)、苯乙烯:马来酐(SMAH)、苯乙烯:丙烯腈(SAN)、苯乙烯:丁二烯(SBC)、乙酸乙烯酯:乙烯共聚物(VAE)、以及它们的组合。

同样适合的还有构成热塑性弹性体的聚合物基底和物件，所述热塑性弹性体包括，但不限于：共聚酯热塑性弹性体(TPC)、烯烃热塑性弹性体(TPO)、苯乙烯热塑性弹性体(TPS)、尿烷热塑性弹性体(TPU)、热塑性硫化橡胶(TPV)、氯丁橡胶、乙烯基类、硅氧烷弹性体、以及它们的组合。

### 使用方法

通常以某种方式施加本发明的处理组合物，以将液体组合物(含有胶态分散于挥发性溶剂中的疏水改性的热解二氧化硅颗粒)的微细液滴沉积为接受表面上连续的涂层，使得液滴完全覆盖表面以有效地合并，从而一经初始沉积就形成薄的连续液膜。这第一种施加方式通常对于单独处理施加是优选的。或者，也可以以某种方式施加液体处理组合物，从而几乎完全均匀地涂布表面区域，如同以高密度排列，但是细微分离而不形成连续液膜的微细液滴的列一样。在此后者施加方法中，根据所需表面保护的程度，可以运用单独施加，或者多次施加本发明的处理组合物以产生所要求的表面覆盖水平。

在将液体处理组合物施加至表面的施加步骤之后，在该方法的第二步骤中蒸发留下的挥发性溶剂，有效地留下颗粒(二氧化硅颗粒团块形式)的本质上透明的沉积膜。挥发性溶剂的蒸发在接受表面产生薄的、宏观均一且本质上透明的膜，该膜是可分离且可更新的，并且显示出优异斥污性，以及由于足以实现表面上水珠形成的高的水接触角而具有斥水性，从而沉积膜陈列品具有斥污和斥水性，以及污染表面自洁的能力，并且仅施加水就能容易地清洁。

不受理论的约束，应当相信，本发明的挥发溶剂的蒸发为施加后经处理表面区域的颗粒提供了一些相对秩序和间距，颗粒和/或团块之间没有明显的聚集或联合，因为没有由不利团块群产生的重要散射中心，所以其可能产生具有有利光学性质的沉淀颗粒的单层。从而，即使是施加于本领域

容易辨别的表面缺陷或其它涂层的特别光滑或者高度反射的表面时，本发明的处理组合物也能在经处理表面趋向于形成人眼几乎不可见的本质上透明的膜。不受理论的约束，进一步地，应当相信，挥发性溶剂用于通过较弱的、非共价键力，通过使颗粒在蒸发步骤期间能以它们具有最大表面接触的最低能量有利结合状态停留在表面上，从而实现颗粒与接受表面的可逆附着。由于极小的粒径，以及在溶剂蒸发期间颗粒团块采用最有利位置的能力，由疏水-疏水相互作用产生的结合力以及范德华力足以使疏水改性的二氧化硅颗粒足够紧密地结合至适当接受表面，从而甚至在水和/或空气流动下都能有效地抵抗位移，然而当需要时又能以温和手段容易地除去。

因此，由本发明的处理组合物和方法制备的膜是可分离的，并且可以由物理手段(例如通过摩擦，使用某些适当物理工具或擦拭物件进行摩擦或擦拭)和/或化学手段(例如通过使用表面活性剂、分散剂和/或溶剂)，或者这些手段的某些适当组合来克服颗粒的相对弱的结合能量并且将它们从表面转移，从而容易地除去该膜。应当指出，一般温度和压力下的单独的水，例如雨水、使用花园水管流出的水和温和洒水，并且进一步地，甚至是具有显著土壤负载和存在污染物的水，都不能使本发明的膜发生位移，因而这使得它们能充当接受基底上可分离但却持久的、能有利地斥污的保护涂层，并且由于它们的疏水性以及高的水接触角，它们是斥水的并且仅用水就能清除掉任何粘附的土壤或污垢。经处理的表面同样显示出令人惊讶的排斥和抵抗粘附干燥土壤和颗粒物质(例如，制动器尘埃(brake-dust)和家庭尘埃)的能力，并且载有根据本发明保护膜的表面可以仅仅使用温和气流来清洁，或者如果是垂直表面，则可以用轻柔的轻打、振动或者轻微的敲击运动以移去颗粒状土壤。因此，经根据本发明方法和处理组合物处理的接受材料具有斥污性，是自洁的，并且它们有利的排斥性质提供了仅使用水的容易的清洁方法。进一步地，由于膜本质上可分离并且因此能充当可去除的牺牲屏障以保护经处理表面不受污物粘附和堆积，这阻止了可能会附着于膜上的不可去除和/或过多负载污物与下表面结合，从而在使用清洁剂例如表面活性剂溶液的清洁步骤期间能更容易地将它们除去，所以经处理的材料显示出更易于清洁并且更易于下次清洁，同时仍然对表面提供自洁特征。如此清洁以除去之前施加的保护膜的表面，随后可以通过重新施加

本发明的处理组合物进行再保护，从而恢复自洁和易于下次清洁的优点。因此，由于随后可定期地，或者以任何不对原始表面造成任何损害或退化的所需间隔对表面进行再处理，所以表面处理和所得保护优点是无限可更新的。

此外，即使该保护涂层部分磨损或破坏，预处理表面上本发明的保护涂层可以通过重复施加本发明的处理组合物来更新，也不需要预先除去该涂层。通常，最好除去在先涂层，尤其是在处理期间表面被破坏和/或过于污染的情形中，但这不是必须的要求。不受理论的约束，应当相信，将本发明的处理组合物再施加于预处理的表面，由于溶剂载体以及额外新疏水二氧化硅团块部分的再引入，导致本发明材料以如下方式在表面充分再悬浮和再分布，在阻止会降低本发明的处理组合物显示的优越光学性质的过多的同时，本质上更新了保护涂层。

### 施加手段

可以通过使用利用任何本领域已知适当方法的施加装置来将本发明的处理组合物施加于接受表面，只要所述方法能产生优良分布的微细液滴并且将它们用于待处理的表面。施加装置可以是气溶胶或非气溶胶装置。可以使用任何适当种类的喷雾器喷射处理组合物。一种适当的喷雾器种类是使用挥发剂的气溶胶加压装置。如果使用气溶胶喷雾器，则可以使用任何适当种类的挥发剂。挥发剂可以包括烃挥发剂，或者非烃挥发剂。非烃挥发剂可以包括，但不限于：压缩和/或可液化气体。适当压缩气体包括，但不限于：压缩的空气、氮气、惰性气体、二氧化碳等。并且适当可液化挥发性材料包括，但不限于：丙烷、丁烷、戊烷，以及选自烃、氟烃、全氟烃、氯氟烃以及它们的混合物的材料。

在一个具体实施方案中，使用加压气溶胶装置，其使用本发明的液体处理组合物，结合有能以大量微细液滴形式适当分配液体处理组合物的分配阀，通过使用适当压缩气体、可压缩液体和/或液体挥发剂、和/或气体挥发剂或者它们的组合任选加压。

适当气溶胶输送包括 Truspray<sup>®</sup> 系统(可由 Boehringer Ingelheim-Steag microParts, Dortmund, Germany 获得)，它使用毛细管雾化技术，以降低的挥

发剂和溶剂含量输送微细喷雾，其能适当分散根据本发明的更浓胶态分散体和/或更厚处理组合物。

同样适合的还有不需要使用加压手段和/或挥发剂手段的施加装置和/或分散装置。

美国专利 6,708,852 中公开的一个适当实例描述了可替代化学加压气溶胶分散机的机械加压分散系统。该系统安装在容纳液体产物的标准容器上，并且包括滴管组件以将液体吸入分配头组件，在该系统中内容物经由喷嘴和阀门，通过分散头组件释放。螺纹管帽的旋转升起活塞，从而打开分散头组件内的装料室。这产生了真空，所产生的吸力通过滴管将产品往上拉从而填满装料室。反向旋转管帽在下冲程中降低活塞，这关闭了装料室，强迫产品进入可扩张弹性储器，然后在该弹性储器中通过喷嘴排出。

同样适当的还有敷料器装置，在该装置中，容器包括存在于独立小袋(既可以是贴箔袋也可以是无箔袋)中的液体处理组合物，该单独小袋被容器内的挥发剂围绕并且围绕内部的封闭小袋。实例包括美国专利 6,196,275、美国专利 4,308,973、以及描述可再装料容器的美国专利 5,730,326 中公开的那些。美国专利申请 2003/0102328 描述了一种没有复位弹簧以及产品滴管的气溶胶容器。对于某些用途，仍然可以适当具有滴管。阀门可以具有多个产品输送开口。该溶剂可以使用挥发剂传动活塞来分配产品或者产品可以位于可收缩的弹性袋中。

美国专利 5,111,971 描述了一种可以配备有气溶胶阀门，并且不需要挥发剂的加压缸套-套筒组件(pressurized liner-sleeve assembly)。

消除化学挥发剂可以减少或除去挥发性有机质内含物(VOC)，从而符合用来降低绿色家庭气体排放的各种规定和联邦条例。化学加压分散机的替代品包括各种机械加压机，它们通过不使用化学挥发剂储藏物料实现延长的喷雾时间。这种“存储物料”分散机包括靠组件进行机械加压的类型，以及在使用时可由操作员机械加压的类型。靠组件加压的存储物料分散机常常包括用产品泵送的囊。实例包括美国专利 4,387,833 和 4,423,829 中表述的那些。

由操作员在使用时加压的存储物料分散机一般包括经由旋拧螺丝、凸轮、杠杆、棘齿、齿轮及其它提供给腔内产品加压的机械优点的构造进行

装料的装料室。这种类型的分散机通常被称为“装料室分散机”。已经制造了很多有创造性的分散机。实例包括美国专利 4,872,595、美国专利 4,222,500、美国专利 4,174,052、美国专利 4,167,941、以及美国专利 5,183,185 中描述的那些，这里清楚地通过引用将它们并入。

美国专利申请 2005/0035213 描述了一种超声波喷涂系统，该系统包括具有喷雾形成头的超声转换器，具有空气和液体供给通路的集成的流体输送装置，支架以及超声功率发生器。超声转换器由将高频电能转化为高频机械能的超声波变换器组成。该变换器具有共振频率。喷雾形成头与变换器结合在一起并且以变换器的相同共振频率共振。喷雾形成头具有喷雾形成末端，并且在喷雾形成末端集中变换器的振动。空气和液体供给的单独通路使得处理组合物与潜在的污染物保持隔离直至使用。当校准转换器时，超声转换器能够产生微细的雾或喷雾。美国专利申请 2004/0256482 和美国专利 6,651,650 中描述了其它超声波喷雾装置，其描述了这样一种超声雾化器：其通过超声波泵将液体从贮液器中泵送并且通过使液体通过形成为具有许多微小孔的筛板将其雾化。可以自动、手动、或者间歇操作来控制该装置。

另一个非限制性实例是 TrueSpray<sup>TM</sup>(TTP Group, The Technology Partnership)和 TouchSpray<sup>TM</sup>(TTP 的联营公司 ODEM, Bespak PLC 和 PARI GmbH, Germany)雾化装置，它们都使用基于多孔膜的微滴生成系统，所述膜在选定的频率下振动，从而将该膜一侧可雾化液体组合物的连续流转化为从对侧散发出的液滴微细喷雾。为了控制液流和分散率以及液滴尺寸、分布、速度以及雾化率，该系统利用使用电池或其它电子电源的电子装置以及电路来控制振动频率、振幅以及膜振动持续时间。这种施加装置的有利性质在于，该系统具有产生直径为 10 至 100 微米左右更小液滴尺寸的倾向，并且大多数液滴的大小在平均液滴大小的几个标准偏差之内，从而产生均一大小微细液滴的均匀分布，当用该装置将本发明的处理组合物沉积在接受表面上时，能够形成施加材料更加均一的表面膜。

同样适合的还有可以作为投射工具使用的静电敷料器，它结合了任何适当雾化工具以及能赋予分散液滴单极电荷的分散机，根据所需条件以及目标基底，可以将液滴选择为净正荷或净负荷。赋予分散的小液滴单极电

荷起到了在雾化期间将它们分散的作用，这是由于相同电荷的小液滴趋向于彼此排斥，因此在小液滴飞行时保持了大量小液滴雾化状态的一致性。适当选择的单极电荷同样也可以起促进、吸引和/或粘附带电小液滴至中性、可极化或带相反电荷的表面上，从而有效增加沉积效率并且进一步降低过度喷涂以及小液滴从目标表面的弹回，并且在表面产生更均一的膜。

### 处理包

可以将适当包装在用于直接施加至接受表面的分散和/或敷料器工具中的本发明的处理组合物结合成处理包的形式。处理包可以进一步含有本发明的处理组合物的使用说明书，该说明书包括可处理适当表面和基底的列表，举例说明将组合物施加至表面的用途和最合适方法的施加技术和施加说明、预清洁说明、干燥说明、以及后处理清洁说明等。

通常，最好处理已经预清洁的表面，以便在清洁的接受表面上形成第一保护涂层。对于大多数表面，一般通过使用去污剂、硬面清洁器、肥皂或某些类似清洁剂洗涤，然后通过用水冲洗并且干燥，或直接擦干，或在用水冲洗之后擦干来进行清洁。通常，最好在处理之前除去全部水、清洁剂以及其它粘附材料的微量残余。本发明的处理组合物可以被施加到潮湿或略微润湿的表面上，但是通常，将本发明的处理组合物施加于基本上干燥的表面，例如没有粘附水滴的表面，可以提供最具吸引力的美观表面处理。因此，根据本发明的处理包可以任选包括干燥物品，举例例如，但不限于：吸收性材料、干燥辅助装置、和/或它们的组合。可以用作干燥物品的适当吸收性材料实例包括，但不限于：纺织物、无纺织物、海绵、聚合泡沫、微纤维、纸巾、纸垫、薄纱或其它类似吸收性物品或者能在施加本发明的处理组合物之前从润湿表面有效吸收和/或除去水的擦拭物品。其它可选择干燥物品包括干燥辅助装置。适当干燥辅助装置的实例包括例如，但不限于：压缩气体源，红外热生成装置，强制通风装置，例如动力风扇，它们的组合等。

### 处理组合物的制备

可以根据数量和规模的需要，通过本领域的各种众所周知的方法来制

备根据本发明的处理组合物。为了用于测试和评价的小批量制备中的一致性，使用加工组合物制备本发明的处理组合物，所述加工组合物即所指的浓缩疏水的改性热解二氧化硅分散体，其根据这里所述的本发明方法制备，然后进一步用下文所述的适于获得 100 至 5,000 克最终或现成可用处理组合物的方式处理。首先，将挥发性溶剂的主要部分，或者全部所需量称量入塑料容器中，如果需要，任选保留剩余较少挥发性溶剂等分以随后冲洗混合容器壁。然后，用利用适当大小机械搅拌杆的普通机械混合器开始搅拌，以足以产生平稳旋涡而无挥发性溶剂飞溅的约 300 至 400 r.p.m. 的速度操作。如果需要加入任选的分散剂，和/或加入任选耐久剂，则通常按照约 5 至 10 分钟的混合持续时间，依次单独缓慢加入各种试剂并且充分混合以获得这些试剂在挥发性溶剂中的均一溶液和/或悬浮液。然后将加工组合物缓慢加入该溶液中，并且在完全加入之后，加入全部剩余的挥发性溶剂部分以将机械搅拌杆和/或混合容器侧面的所有粘附粒子冲入整体液体中。通常将搅拌速度维持在 400r.p.m.，但是如果需要，也可以任选将其增加到约 1000r.p.m.，并且持续搅拌一段足以产生颗粒均相分散体的时间，该时间可以如一分钟左右这样短，或者如果加入其它材料，则该时间更长。或者，也可以在混合的这个阶段加入任选的分散剂、和/或任选耐久剂以制备最终处理组合物。

这种方法制备了根据本发明的疏水改性的热解二氧化硅颗粒的胶态分散体的适当处理组合物，该组合物随后可与适当施加装置结合以在目标表面提供适当的分散。在一个具体实施方案中，例如，可以将该处理组合物包装入适当气溶胶容器(即，具有针孔喷嘴的普通加压喷雾罐)中作为结合为处理包形式的施加装置，并且任选与挥发剂或可压缩气体结合从而通过雾化提供适当的分散。

在另一个具体实施方案中，可以在包装或使用之前通过加入额外挥发性溶剂、和/或用额外的挥发性溶剂、和/或额外任选的悬浮剂(一种或多种)、和/或额外的任选功能附加剂、和/或任选的挥发剂稀释来进一步加工处理组合物。在又一个替换具体实施方案中，为了通过不需要直接增压和/或使用挥发剂的适当方法进行分散，可以用非喷雾敷料器包装疏水改性热解二氧化硅颗粒或者使其与非喷雾敷料器相连。

为试验目的，使用可由 Precision Valve(New York, NY)商购得到的 PreVal™ 系统施加由本文所述加工组合物制备的处理组合物(含有疏水改性热解二氧化硅颗粒在挥发性溶剂中的分散体)。

### 粒径分析用样品的制备

在施加于经处理的表面之后，通过使用扫描电子显微镜法(SEM)成像并且评价颗粒大小、分布以及原位存在于表面上的颗粒的覆盖度，从而进行疏水改性的热解二氧化硅颗粒的粒径分析。通过分别使用约 1"×1" 大小的平面塑料和铝试验板测试代表性的基底(包括塑料的和金属的表面)，所述试验板在使用之前用无水异丙醇仔细清洁并且干燥。通过以下方法制备涂布的试验板：首先，使用在试验配方施加期间不会被湿透或过度喷涂的厚原料纸(stock paper)或适当隔离物覆盖板的二分之一(约½"×1"部分)，然后，用本质上和向表面施加喷漆相同的方法手工喷射试验配方，通过在喷雾期间使用平稳连续的直线运动将处理组合物均匀地喷射在试验板表面，喷管位于表面上约 6"，在到达试验板一边之前快速开始喷雾动作并且在通过试验板第二边缘之后短暂持续喷雾动作以便制备均匀涂层。与部分附着的覆盖纸一起干燥经处理的板，然后通过使用双面胶带将其安装在载体片(即，一张更厚的原料纸)上，并且在成像之前将该样品储存在防尘罩下以保存经处理的表面。

使用在 2 千伏(KV)加速电压下操作的 Hitachi S-4300SE SEM(Hitachi USA)检查该涂有本发明的处理组合物的试验板的表面形态。在室温下干燥该试验板并且在检查之前不进行额外的涂布。

所附图 1 和 2 中显示了 SEM 成像的结果。在图 1 中，黑色试验板用根据美国专利公开 No.2004/0213904 中描述方法制备的普通荷花效果涂布配方处理，相当于参照本文的对比实施例 21。通过肉眼可以看到，经对比材料处理的板显得视觉上混浊并且 SEM 图像显示被小颗粒覆盖的普遍不平坦(非均质)表面，所述颗粒推断为较大二氧化硅团块和/或成团材料丛。在图 2 中，黑色试验板使用根据本发明方法的施加装置用本发明的处理组合物(实施例 15)处理，然而在制备、处理以及评价方面却使用与第一试验板相同的方式。通过肉眼，可以看到该板极其光滑并且具有反射性，在正常照明条

件下，表面上无明显显著的薄层或混浊。图 2 中的 SEM 图像显示了板表面颗粒材料极其平滑和均一的层，证明其为高度各向同性且均质的表面形态。两张 SEM 图像的尺度约为 200 $\mu\text{m}$ ，相当于有效放大约 250x。

### 原子力显微术

使用原子力显微术(AFM)测定根据本发明材料、处理组合物以及施加方法的可更新表面改性效果的程度和性质。AFM 技术能够以和所施加沉积材料具有相当可比性的尺度形成表面的虚像，从而能够高度精确地确定表面形貌。使用与涂有 Olympus Tapping Etched Silicon Problem Aluminum(OTESPA)的感测末端以无接触方式连接的 Digital Instruments Nanoscope III 来获得 AFM 图像。从每一英寸正方形板节的中心取得图像。尽管同时取得相数据，但是没有检测到形貌上的相差，所以产生图像不包括这个因素。这里显示了 AFM 数据产生的图像的显微照片，在所指坐标处由图像的相对强度指出适当的垂直高度刻度，根据伴随显微照片的插入图例中所指出的相对垂直高度范围，其在相对基础上从黑色(0)标度到白色(1)，并且水平长度的刻度长度以单位微米( $\mu\text{m}$ )标在边界上。与图 4 未经处理的黑漆板相比，图 3 显示了用根据本发明施加的处理组合物处理后，在该经处理黑漆板上获得的典型形貌图像。

### 涂层漆板的制备

将本发明的处理组合物施加到各种表面上用于测试和评价，使用为了方便在控制条件下进行测试而选择的典型材料，包括从 ACT Laboratories Co., Hillsdale, Michigan 获得的清漆涂层黑漆金属矩形试验板，产品名 APR41841，批号 50505412，由于清漆涂层整理 R10CG060Z UreClear，该试验板具有异常高光泽的表面。首先用异丙醇(IPA)彻底清洁试验板，用肥皂和水溶液洗涤，并且最后用 IPA 冲洗，用去离子水冲洗，用无毛纸巾擦干。对每一板进行视觉检查以确保清洁度，并且握住板的边缘以免指印破坏表面。遮盖面板的选定部分以产生对照和处理区域，当喷雾时，通过使用覆盖试验板中心的折合纸或临时隔离物遮盖中央约 1/3 区域部分以防止过度喷涂。将样品置于支架上以使它们也能够在垂直方向上被喷雾。在遮

盖之后，通过以下方法处理暴露的左侧和右侧部分：使用 PreVal<sup>TM</sup> 喷雾系统，将其固定在板表面上约 8 至 10 英寸处，喷雾时间约 3 秒，以沿板自上而下运动的一致重叠喷雾图案，重复不断地喷涂组中的每一板，其评价通常包括三组板并且每组每一处理组合物重复四次。在喷雾之后，既可以将试验板在 80°C 下干燥 15 分钟(加速干燥)，随后冷却至少 5 分钟，也可以在室温或约 70°F 下干燥过夜或者直到外表干燥(根据不同的表面通常为 5-30 分钟，并且在大量施加于某些无孔表面时可达一至二小时)。

第一组板用于关于斥水性的疏水表面改性(“滚下试验(roll off)” )评价、使用浊度计仪器(“铬试验” )，以及光泽度计仪器的外观评价、以及重复水冲洗条件下的耐久性试验(“耐久性试验” )。第二组板用于评价自洁斥污性特征，其同时通过使用受训的鉴别师目视排序来定性地，和/或使用光泽度计和比色计的组合定量地测量。

### 滚下试验

为了衡量经处理表面的斥水能力，进行水滴行为的接触角测定法和视觉评价。将一滴自来水(大致 0.05mL)施加于保持在水平位置的试验板表面。用 N.R.L. Model C.A. 100-00 测角器(Rame-Hart, Mountain Lake, NJ)测量接触角。

当用手在大致水平的位置上固定板时移动并且温和摇晃该板，同时观察水滴的表面行为，并且基于如下所述的水滴行为给经处理的板打等级分：

| <u>等级</u> | <u>视觉行为描述</u>     |
|-----------|-------------------|
| 1         | “表面上弹子” -水滴容易地滚动  |
| 2         | 容易地滚动，但是偶而滞附      |
| 3         | 自由滚动但有时滞附         |
| 4         | 自由滚动但更频繁滞附        |
| 5         | 主要保持在原位，几乎没有运动    |
| 6         | 水滴在原位(未经处理表面)保持固定 |

### 滚下高度试验

除了视觉评价滚下行为之外，在评价表面处理之后，进行“滚下高度”测量以确定水从板上滚下所需要的倾斜高度。用和本文在前滚下试验中所描述的相同方法制备板。

然后，将待评价板置于水平位置的平面或提高的平面上，使得该板的一侧(如果形状是矩形，则该边缘是矩形板短侧的一边)紧靠垂直于该平面或提高表面放置的垂直位置刻度尺，从而当所选边缘从水平位置位移时，能够通过比较该边缘与刻度上的标记容易地测量该边缘的高度。

当板位于初始水平位置时，用移液管以大致直线的方式将约三至五滴独立水滴(每滴约 0.1mL)温和地滴到板上，所述直线大致与所选边缘平行并且离所选边缘约 1 英寸。然后升起该板，使得该板的所选边缘在向上的垂直方向缓慢且平稳地上升以防治任何不期望的运动，直到所有水滴“脱离表面”和/或开始移动或滚下该板的倾斜面。从刻度获得水滴开始滚下的高度，作为“滚下高度”，并且通常用厘米(cm)表示。

记录水滴滚下之后的所有残余液体(斑点或痕迹)。通过将试验板旋转 180° 并且再一次重复该试验来实现滚下高度的额外同样的过程或测量。

### 铬试验

在相同条件下，在处理的前后，或者从试验板经处理和未经处理(遮盖)的部分进行全部的外观测量，计算这些测量之间的差异来确定所使用处理和沾污试验的结果变化。可以使用比色的、光泽度的以及浊度的测量仪器和技术来证明通过使用本发明的处理组合物而在接受表面上形成的表面保护膜和涂层的令人惊讶的透明性质。

使用具有经选择的照明/观察几何学以补偿镜面反射(SCE(排除镜面反射光))的 Minolta 分光光度计，机型 CM-508D，序号 15711032 来进行比色计测量，该设备可由 Konica Minolta Photo Imaging Inc. Instruments Systems Division, Mahwah, NJ 获得。

虽然为方便起见，可以用不同顺序进行试验来实现针对各种试验方法的循序试验，但是按照如上所述在处理或污染前后进行测量。通常全部测量重复进行同样的试验或者进行额外试验然后取平均，处理前后的差异记

录为  $\Delta E$ (其是样品和标准样之间的总色差), 或者也可以运用初始未经处理的和最终处理后的后处理样品。为了确定对  $\Delta E$  值的最大贡献, 考察  $\Delta L$  和比色“a”和“b”参数, 发现  $\Delta L$  最具代表性, 并且对经处理材料视觉外观的改变最敏感, 这可能是由于比色“L”参数是从纯黑( $L=0$ )至纯白( $L=100$ )追踪总中性色调值而无任何色彩贡献的参数的缘故。在施加和除去污染之后也可以使用相似的测量方法测量对  $\Delta E$  和  $\Delta L$  的相对影响, 从而提供一种测量对比去污的方法。同样对光源(适当实例有正常顶置的荧光室内照明、白炽灯以及户外阳光)保持某一反射角的表面进行视觉评价从而鉴定经处理表面的美学特征, 尤其是与普通视觉描述相关的外观, 这些视觉描述包括: “不平坦的”和/或“有斑点的”, “混浊的”、“模糊的”和/或“阴暗的”, “珠母般的”和/或“虹彩效应”, 以及“清晰的”和/或“光泽的”。这里, “珠母般的”和“虹彩效应”都是指微细透明膜一经入射白光反射产生干涉和衍射效应(观察到它们分别是大量色斑和色带)的倾向(这取决于这些膜的厚度、厚度规则性以及施加它们的基底)。

使用可由 BYK Gardner, Silver Spring, MD, U.S.A 获得的机型号码为 4606 的浊度光泽度计来测量浊度, 该浊度光泽度计用度-光泽度标准参考编号 195829312 校准, 提供相当于  $H(20^\circ)=463$  的浊度选定点值。所得浊度单位量度是在校准之后确定的无补偿(以“nc”表示)值。如同所指出的那样, 通过将镀铬板处理前后, 或未经处理对照板和经处理板之间, 或者相同板上未经处理和经处理部分之间所获得的浊度值相减, 从而获得对应于测得浊度间差异的  $\Delta$  浊度单位。通常, 为了改善精确度, 优选在处理以及其它本文所述试验步骤前后使用相同板进行  $\Delta$  浊度单位测量, 在整个表面采用多次重复读取, 从而能够计算平均值。

在经处理表面进行  $\Delta$  浊度单位测量, 从而使浊度水平与人眼在正常室内光线下, 辨别经处理基底表观显著可见的视觉改变的一般能力相联系。为了试验并且证明通过使用本发明的处理组合物而提供的表面保护膜的有利光学性质, 选择高度磨光镜面抛光的反射性镀铬试验板作为优选表面, 这是因为铬表面对表面外观以及所测浊度参数的变化显示出高敏感性。该铬试验板大小为  $4'' \times 8''$ , 具有容纳悬浮液的  $1/8''$  孔, 称为 SAE-1010 CR, 镀铬钢, 可由 Metaspec,, Inc., San Antonio, TX 获得。从而, 该为了在经处

理铬上提供  $\Delta$  浊度单位度量而进行的铬试验，提供了一种测量由本发明的处理组合物制备的、令人惊讶地改进的透明保护膜的方便方法。

通常，当将本发明的处理组合物施加于抛光的铬试验板时，产生透明且几乎不可见的表面涂层，证明了本文所述的有益保护性质。浊度测量证实，通过使用本发明的组合物，能够容易地实现低于 250 左右的  $\Delta$  浊度单位值(根据上文所述铬试验方法论测得)，这些  $\Delta$  浊度值与一定测量浊度值的变化相当，在该变化中，表面上产生浊度的水平，如果有的话，几乎不能用人眼观察到。

### 直接性和耐久性试验

直接性试验也用于确定经处理表面维持其处理后有益性能的能力，以及这些有益性能经土壤、污物、水、机械磨蚀和洗涤液作用后的耐久性。这些直接性和耐久性试验提供一种测量本发明的处理组合物对经处理的内外表面和可能遭受多种典型环境挑战的材料的有效性的量度。

可以运用前面用于滚下试验的板，或新准备的板，将其放置并保持在近似垂直位置。在直接性试验中，用装有一般自来水的电喷雾器(Febreze Power 喷雾器，使用前仔细清洁并用水冲洗，由 Procter and Gamble Company, Cincinnati, Ohio 发售)，向板上大约 3"×6" 的面积持续喷雾 15 秒钟，以计时器计时。

喷雾之后，用视觉评价确定板面是否留有水珠，若存在则表示保护效果丧失，与未经处理的对照板无异。冲洗后板上水珠的数量和表面外观共同用 0 到 10 的整数来打分进行外观评级，以下列范围为指导，可以有中间值：

| <u>等级</u> | <u>视觉行为描述(水粘附)</u> |
|-----------|--------------------|
| 10        | 未观察到水珠             |
| 7         | 少量水珠               |
| 5         | 若干水珠               |
| 3         | 无数水珠               |
| 1         | 外观与未处理对照板相近        |
| 0         | 外观差于未处理对照板         |

## 耐久性试验

用与上述直接性试验相似的方式进行耐久性试验，将直接性试验的步骤重复数倍次数(循环)，直至视觉评级大致为 5，记录循环的次数作为耐久性试验得分。该耐久性试验得分本质上体现用水冲洗可以被观察到的保护功能的次数，较高的循环次数说明表面保护功能在可接受的表现水平(直接性视觉评级约为 5)下较高的直接性(效果)和该效果的持续性(耐久性)。符合在用水进行至少一次冲洗，以在从施加本发明的处理组合物的保护性表面上去除土壤、灰尘和污点之后，提供耐久性的牺牲性表面保护涂层的耐久性试验得分至少为 1。能够提供多次水漂清循环的更符合可分离、更耐久的表面涂层的耐久性得分较高。也可以通过将耐久性试验中的循环总次数(耐久性试验得分)与所用的单次喷洒时间(在试验方法中为每次喷洒 15 秒)相乘计算耐久性持续时间值(以秒计)，用该方法来为存在于已处理表面的本发明薄膜确定一个耐久性持续时间。

## 自洁试验(定性)

自洁性能试验(称为“SCL 试验”)用于确定在简单的机械放流水或单独用水冲洗之后，从已处理板上去除黏着土壤、灰尘、污点等的能力(斥土性和自洁性能，以及便于清洁性能)。首先将已处理板暴露于负载土壤的环境中，或用以下方式人工污浊该板以模仿这种效果：根据用作模型的表面，将经处理板和对照板放置在平坦或倾斜的表面上，或最差情况下水平方向放置。向板上撒精选的粉状土壤以产生一层均匀的薄涂层，将板以竖直位置重新定向以使多余(不黏着)土壤掉落。为模仿作为试验土壤的制动器尘埃，混合如下述从更换制动器块(brake pad)获得的精细制动粉末，以得到一种干燥的自由流动的精细粉状尘埃。将由此得到的制动器尘埃放置于一个顶部有小孔的放干酪的大摇动式罐头(cheese shaker)，用手颠倒并均匀地撒在试验板表面上。

通过细磨分店遍布美国的零售商 Grand Auto 旗下最好卖的三种品牌的制动器块来制备制动器尘埃，这些制动器相当于本田雅阁新的前刹车片 #45022-S84-A02，本田雅阁新的后刹车片#43022-SY8-A01，大众捷达新的

前刹车片 #1SATZ 1-J0698 151 J, 大众捷达新的后刹车片 #1 SATZ 1J0698 451 D, 福特 Taurus 新的前刹车片 # 2F1Z-2001-AA, 以及福特 Taurus 新的后刹车片 # F8DZ-2200-AA。逐一研磨所有刹车片至细小粉末, 用传统 Rotap<sup>TM</sup> 机器上的 325 目筛过滤该粉末以收集低于该筛目的精细粉末。对于约 30 克的成品制动器尘埃试验土, 将每一后刹车片精细粉末各 3 克和每一前刹车片精细粉末各 7 克 (前刹车片在通常使用时磨损更快), 混合以产生一种与真实车轮正常运转产生的粉末十分相似的典型性试验土。

一旦被污浊的板制备完成, 使用下列视觉行为范围描述进行评级, 并将其放在倾斜方向或垂直方向上。在抗干燥土试验中, 轻轻敲打板一次, 评估外观以确定斥/抗干土性。在抗湿土试验中, 用上述直接性试验的方法在板上喷洒水, 用电喷雾器在整个表面喷洒自来水 15 秒。在任一试验中, 用同样方法处理一个相同的复制板, 将其保留以作为之后对比的对照物。处理过试验板之后, 可以参照根据上文所述程序进行冲洗的经处理但未经污染的板(未经污染的对照), 也可以参照已处理并已污染的板, 用以下范围为指导对板的表面视觉外观打出自洁性能得分。运用的视觉范围如下:

| <u>等级</u> | <u>视觉行为描述(干燥或水冲洗试验)</u> |
|-----------|-------------------------|
| -3        | 多数/所有土壤被去除(与无污染对照相似)    |
| -1        | 粘附或残留土略微较少              |
| 0         | 无变化(未处理的对照污染板)          |
| +1        | 残留土略微增多                 |
| +3        | 多数/所有土壤残留               |

### 自洁试验(定量)

可以通过在上述“SCL 试验”过程中使用的板上实施浊度试验测定来进行自洁性能的定量测量。通过使用 Haze-Gloss BYK Gardner Model 4606 仪器, 在 20° 下测量浊度, 并且取每一试验板上四次读数或者至少三块复制板上重复读数的平均值, 从而获得未经处理板、经处理板、轻拍土壤处理板的后试验、以及经土壤处理已冲洗板和已冲洗已处理板的浊度计量。

### 均匀性外观评级(定性)

通过衡量施加于光泽且反射性表面(例如镜子或高光泽镀铬金属基底)的处理来进行表面外观均匀性评级(称为“铬试验”)。在如上文所述的处理和干燥时间之后,用眼睛观察高度反射的基底,并且根据约3.5"×4"大小处理区域内表面的一般外貌和均匀性进行定性目测打分。

| <u>等级</u> | <u>视觉行为描述</u>         |
|-----------|-----------------------|
| 6         | 白色混浊-明显模糊和/或阴暗外观      |
| 5         | 有些混浊的外观               |
| 4         | 观察到不平坦外观和/或条纹         |
| 3         | 有些变形但大部分清晰且高光泽度的外观    |
| 2         | 轻微变形但全部清晰且光泽的外观       |
| 1         | 没有变形或视觉变化(类似于未经处理的表面) |

当对板进行观察和评级时,根据上述级别以及与视觉行为描述最接近的外观,使用这些供鉴定人考虑的实际文字上描述来划定等级。

### 本发明加工组合物的一般组分

申请人已经确定了本发明的处理组合物(各种范围的二氧化硅含量以及二硅氮烷)以及现有技术组合物的剪切速率依赖的粘度。从这些研究中,很明显,在0.5-3.0%浓度范围之间的二硅氮烷量对流动行为没有影响。这支持了下文给出的表1中的发现,二硅氮烷的量对所得中值粒径仅有微小影响。

申请人进一步注意到,增加二氧化硅的量(5-15%)对粘度具有显著影响。将浓度从5%加倍至10%使粘度上升了约一个数量级。将二氧化硅浓度增加到15%,粘度上升了半个数量级。

此外,总体流动行为受二氧化硅量的显著影响。5%的颗粒负荷可以认为是非常低的浓度,因为该流动行为是理想(即,牛顿)液体的流动行为。然而,在15%二氧化硅的浓度下,可以观察到随剪切速率增加而下降的粘度在高剪切速率下再一次增加(膨胀峰)。这些结果支持了下文给出的表1中的

发现，二氧化硅量对所得中值粒径具有显著影响。

### 具体实施方式

#### 实施例

##### 加工组合物

表 1 中的实施例 A 至 OO 是根据本发明方法以加工组合物形式制备的材料的典型具体实施方案。实施例 H 是以超出本发明范围的方式制备的对比实施例。

##### 实施例 A

将 10.0g 量的六甲基二硅氮烷(DYNASYLAN<sup>®</sup> HMDS)溶于 140g 十甲基环戊基硅氧烷(TEGO<sup>®</sup> Polish Additiv 5, 也称为硅氧烷“D5”)中。在 2,000r.p.m. 的温和搅拌下, 将 50.0g 可商购得到的, BET 表面积为 220m<sup>2</sup>/g 的疏水热解二氧化硅(AEROSIL<sup>®</sup> R 812 S)缓慢地分散于该溶液中。在全部热解二氧化硅加入完毕之后, 将 Dispermat(单回转轴, 装配有与混合容器成比例的锯齿形桨片, 其中桨片为容器直径的一半)的搅拌速度增加到 10,000r.p.m. 并且以此速度持续运行 15min。

##### 实施例 B-OO

除了使用如以下表 1 中所示另行说明的参数以外, 使用与实施例 A 相同的步骤制备实施例 B 至 OO。

表 1

| 加工组合物实施例 | AEROSIL® R 812 S | DYNASY LAN® HMDS | TEGO® Polish Additiv 5 | 搅拌器速度                | 时间   | 粒径分布 <sup>(1)</sup><br>(中值) |
|----------|------------------|------------------|------------------------|----------------------|------|-----------------------------|
|          | 重量%              | 重量%              | 重量%                    | r.p.m.               | min. | 纳米                          |
| 发明例      |                  |                  |                        |                      |      |                             |
| A        | 25.0             | 5.0              | 70.0                   | 10,000               | 15   | 304                         |
| B        | 25.0             | 0.5              | 74.5                   | 10,000               | 5    | 283                         |
| C        | 25.0             | 5.0              | 70.0                   | 5,000                | 5    | 1,925                       |
| D        | 25.0             | 0.5              | 74.5                   | 5,000                | 15   | 2,115                       |
| E        | 25.0             | 0.5              | 74.5                   | 5,000                | 5    | 2,106                       |
| F        | 10.0             | 5.0              | 85.0                   | 5,000 <sup>(2)</sup> | 15   | 3,328                       |
| G        | 10.0             | 0.5              | 89.5                   | 5,000 <sup>(2)</sup> | 5    | 3,771                       |
| OO       | 17.5             | 2.75             | 79.75                  | 7,500 <sup>(2)</sup> | 10   | 2,851                       |
| 对比例      |                  |                  |                        |                      |      |                             |
| H        | 5.0              | -                | 93.0 <sup>(3)</sup>    | 5,000 <sup>(2)</sup> | 15   | 41,265                      |

(1) 使用 Horiba LA 910 进行粒径分布分析(使用 1.0 微米聚苯乙烯分散体作为校准用标准, 测量用异丙醇稀释并且相对折射率=1.10 的样品分散体)。该设备利用激光衍射测量悬浮在液体中颗粒的大小和分布。

(2) 实施例 F、G、H 以及 OO 不能在 10,000r.p.m. 下处理。

(3) 实施例 H 另外还含有 2 重量% 的 TEGOPREN® 6814(一种烷基改性的聚二甲基硅氧烷)作为耐久剂, 从而这是按照美国专利公开 No. 2004/0213904A1 中所公开方法获得的加工组合物的典型实例。

实施例 I 至 PP 是用 TEGO® Polish Additiv 5 进一步稀释表 1 中某些加工组合物而获得的加工组合物实施例。

| 表 2                    |                               |              |              |              |              |              |               |
|------------------------|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| 组分                     | 加工组合物 (稀释的)实施例 <sup>(1)</sup> |              |              |              |              |              |               |
|                        | I<br>重量<br>%                  | J<br>重量<br>% | K<br>重量<br>% | L<br>重量<br>% | M<br>重量<br>% | N<br>重量<br>% | PP<br>重量<br>% |
| 加工组合物 A                | 20.0                          | -            | -            | -            | -            | -            | -             |
| 加工组合物 B                | -                             | 20.0         | -            | -            | -            | -            | -             |
| 加工组合物 C                | -                             | -            | 20.0         | -            | -            | -            | -             |
| 加工组合物 D                | -                             | -            | -            | 20.0         | -            | -            | -             |
| 加工组合物 F                | -                             | -            | -            | -            | 50.0         | -            | -             |
| 加工组合物 G                | -                             | -            | -            | -            |              | 50.0         | -             |
| 加工组合物 OO               |                               |              |              |              |              |              | 28.57         |
| TEGO® Polish Additiv 5 | 80.0                          | 80.0         | 80.0         | 80.0         | 50.0         | 50.0         | 71.43         |

(1)全部稀释的加工组合物都具有含量为 5 重量%的活性二氧化硅。

通过比较表 14 中的  $\Delta$  浊度值与相应加工组合物的粒径, 可以作出结论, 即为了获得 250 或更低的  $\Delta$  浊度值, 粒径必须为约 4,000nm 或更低, 已经发现 250 或更低的  $\Delta$  浊度值是这样的浊度值: 在根据上文所述方法的高度磨光铬试验基底上, 从该浊度值起, 本发明涂层上开始观察到人眼可见的膜。表 1 显示, 为了获得 4000nm 或更低的目标粒径, 一些不同权重的参数起了一定作用。从表 1 可以作出结论, 处理组合物中二氧化硅的浓度 (AEROSIL®) 显然是最重要的因素, 并且 10 重量%的浓度似乎是实际下限。例如使用 5 重量%(对比实施例 H), 则会获得超过十倍大的中值粒径。同样明显, 混合期间加工组合物的粘度是决定性的并且其需要在限定的范围内(参见上文关于“本发明加工组合物的一般组分”部分)。在一方面, 加工液体需要具有足够高的粘度以胜任遍及本体溶液的能量传递, 从而产生将粒径有效降低至目标中值范围所需要的必要剪切力。另一方面, 为了能在混合设备中可进行加工, 该加工液体又不能过于粘稠。

令人惊讶地发现，通过使用二硅氮烷衍生物可以平衡加工期间的这些反作用效果。作为根据本发明的一个典型具体实施方案，图 5 中显示了六甲基二硅氮烷对高浓缩二氧化硅分散体流变性能的影响。图 5 显示具有 25 重量%二氧化硅并且没有六甲基二硅氮烷(加工组合物 U)的分散体显示出由 G'>G" 表示的屈服点，这意味着其显示固体状性能，而具有 25 重量%二氧化硅和 5 重量%六甲基二硅氮烷(加工组合物 R)的分散体不具有屈服点。加工组合物 U 证明了加工二氧化硅含量为 25 重量%且没有二硅氮烷衍生物的分散体基本上是可行的，但是需要更多的努力将这种量的二氧化硅结合入溶剂中，并且对于适当加工来说粘度过高。二硅氮烷不仅有助于将加工粘度保持在便于加工的实用水平，而且还有助于在溶剂中更容易地润湿和分散二氧化硅。除了二氧化硅浓度以外，尽管例如搅拌器速度和混合持续时间的混合过程参数不像二氧化硅浓度一样重要，但是它们也对粒径结果具有重要影响。显然，就容易加工而言，是否存在二硅氮烷衍生物会产生巨大的差异，但是其存在的绝对量的重要性似乎较为次要。此外，可以看到，与不用二硅氮烷衍生物加工的那些样品相比，用二硅氮烷衍生物加工的样品显示出二氧化硅颗粒延迟的沉积。总之，令人惊讶地发现，对于实现所希望的降低至本发明期望的中值粒径范围而言，高的二氧化硅浓度和充分高的搅拌速度或混合动力的组合是决定性的，而且作为加工助剂的二硅氮烷衍生物的存在显著地促进了加工过程。

以下实施例 O 和 P 是根据本发明方法以加工组合物形式制备的材料的进一步典型具体实施方案。

### 实施例 O

将 5kg 量的六甲基二硅氮烷(DYNASYLAN® HMDS)溶于 70kg 十甲基环戊基硅氧烷(TEGO® Polish Additiv 5, D5)中。加入 25kg 可商购的，BET 表面积为 220m<sup>2</sup>/g 的疏水热解的二氧化硅(AEROSIL® R 812 S)，并且使其重复通过水平碾磨机直到获得所需粒径。

除了使用如以下表 3 中所示另行说明的参数以外，按照与实施例 O 相同的步骤制备实施例 P。

| 加工组合物实施例 | 表 3              |                 |                        | 粒径分布 <sup>(1)</sup><br>(中值) |
|----------|------------------|-----------------|------------------------|-----------------------------|
|          | AEROSIL® R 812 S | DYNASYLAN® HMDS | TEGO® Polish Additiv 5 |                             |
|          | 重量%              | 重量%             | 重量%                    | 纳米                          |
| O        | 15.0             | 3.0             | 82.0                   | 174                         |
| P        | 15.0             | 1.5             | 83.5                   | 296                         |

(1) 使用 Horiba LA 910 进行粒径分布分析(使用 1.0 微米的聚苯乙烯分散体作为校准用标准, 测量用异丙醇稀释并且相对折射率=1.10 的样品分散体)。该设备利用激光衍射测量悬浮在液体中颗粒的大小和分布。

实施例 Q 是用 TEGO® Polish Additiv 5 进一步稀释加工组合物 O 而获得的稀释的加工组合物实例。

| 组分                     | 加工组合物(稀释的)实施例 <sup>(1)</sup> |
|------------------------|------------------------------|
|                        | Q                            |
| 加工组合物 O                | 重量%                          |
| TEGO® Polish Additiv 5 | 33.3<br>66.6                 |

(1) 相当于 5 重量% 的活性二氧化硅含量。

以下实施例 R 至 V 是根据本发明方法制备的加工组合物的典型具体实施方案。除了使用下表中另行说明的参数以外, 使用与实施例 A 相同的步骤制备实施例 R 至 V。实施例 A 和 R 证明在相同的过程参数下可以实现中值粒径的变化。

表 5

| 加工组合物实施例 | AEROSIL®R 812 S | DYNASYL AN®HMDS | TEGO® Polish Additiv 5 | 搅拌器速度  | 时间   | 粒径分布 <sup>(1)</sup><br>(中值) |
|----------|-----------------|-----------------|------------------------|--------|------|-----------------------------|
|          | 重量%             | 重量%             | 重量%                    | r.p.m. | min. | 纳米                          |
| R        | 25.0            | 5.0             | 70.0                   | 10,000 | 15   | 186                         |
| S        | 25.0            | 2.5             | 72.5                   | 10,000 | 15   | 209                         |
| T        | 25.0            | 0.5             | 74.5                   | 10,000 | 15   | 225                         |
| U        | 25.0            | -               | 75.0 <sup>(2)</sup>    | 10,000 | 15   | 317                         |
| V        | 25.0            | 5.0             | 70 <sup>(3)</sup>      | 10,000 | 15   | 271                         |

(1) 使用 Horiba LA 910 进行粒径分布分析(使用 1.0 微米的聚苯乙烯分散体作为校准用标准, 测量用异丙醇稀释并且相对折射率=1.10 的样品分散体)。该设备利用激光衍射测量悬浮在液体中颗粒的大小和分布。

(2) 将 AEROSIL® 搅拌入 TEGO® Polish Additiv 5 中是极其困难的。

(3) 在实施例 V 中使用异十二烷作为溶剂代替十甲基环戊基硅氧烷。

实施例 W 至 BB 是用 TEGO® Polish Additiv 5 进一步稀释表 5 中某些加工组合物而获得的稀释的加工组合物实施例。

| 表 6                             |                                |      |      |      |      |      |
|---------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| 组分                              | 加工组合物 (稀释的) 实施例 <sup>(1)</sup> |      |      |      |      |      |
|                                 | W                              | X    | Y    | Z    | AA   | BB   |
| 加工组合物 R                         | 20.0                           | -    | -    | -    | 20.0 | -    |
| 加工组合物 S                         | -                              | 20.0 | -    | -    | -    | -    |
| 加工组合物 T                         | -                              | -    | 20.0 | -    | -    | 20.0 |
| 加工组合物 V                         | -                              | -    | -    | 20.0 | -    | -    |
| ABIL® Wax 9814                  | -                              | -    | -    | -    | 2.0  | -    |
| DYNASYLAN® OCTEO <sup>(2)</sup> | -                              | -    | -    | -    | -    | 4.0  |
| TEGO® Polish Additiv 5          | 80.0                           | 80.0 | 80.0 | 80.0 | 78.0 | 76.0 |

(1)全部稀释的加工组合物都具有含量为 5 重量%的活性二氧化硅。

(2)三乙氧基辛基硅烷

以下实施例 CC 至 HH 是根据本发明方法以加工组合物形式制备的材料的进一步典型具体实施方案。它们用与实施例 A 相同的步骤制备。

| 表 7      |                 |                |                        |                 |                   |
|----------|-----------------|----------------|------------------------|-----------------|-------------------|
| 加工组合物实施例 | AEROSIL®R 812 S | DYNASYLAN®HMDS | TEGO® Polish Additiv 5 | TEGOPRE N® 6814 | DYNASYLA N® OCTEO |
|          | 重量%             | 重量%            | 重量%                    | 重量%             | 重量%               |
| CC       | 25.0            | 5.0            | 60.0                   | 10.0            | -                 |
| DD       | 25.0            | 5.0            | 60.0                   | -               | 10.0              |
| EE       | 25.0            | 5.0            | 50.0                   | 10.0            | 10.0              |
| FF       | 25.0            | -              | 65.0                   | -               | 10.0              |
| GG       | 25.0            | -              | 65.0                   | 10.0            | -                 |
| HH       | 25.0            | -              | 55.0                   | 10.0            | 10.0              |

实施例 II 至 NN 是由进一步稀释表 7 中加工组合物而获得的稀释的加工组合物实例。

| 表 8                   |                               |      |      |      |      |      |
|-----------------------|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| 组分                    | 加工组合物(稀释的) 实施例 <sup>(1)</sup> |      |      |      |      |      |
|                       | II                            | JJ   | KK   | LL   | MM   | NN   |
| 加工组合物 CC              | 30.0                          | -    | -    | -    | -    | -    |
| 加工组合物 DD              | -                             | 30.0 | -    | -    | -    | -    |
| 加工组合物 EE              | -                             | -    | 30.0 | -    | -    | -    |
| 加工组合物 FF              | -                             | -    | -    | 20.0 | -    | -    |
| 加工组合物 GG              | -                             | -    | -    | -    | 20.0 | -    |
| 加工组合物 HH              | -                             | -    | -    | -    | -    | 20.0 |
| TEGO Polish Additiv 5 | 70.0                          | 70.0 | 70.0 | 80.0 | 80.0 | 80.0 |

(1)加工组合物 II-KK 具有含量为 7.5 重量%的活性二氧化硅, LL-NN 具有含量为 5 重量%的活性二氧化硅。

### 处理组合物

### 无孔表面改性

表 9 中提供了适合用于接受表面(包括无孔表面和基底)改性的本发明的处理组合物具体实施方案的实例。这些实施例中的处理组合物被制备成与适当输送工具一起使用的稀释的二氧化硅分散体形式, 所述输送工具能施加该用于各种基底表面改性并且通常用于汽车、家庭以及纺织品表面的加工组合物。

| 表 9                                 |                    |                     |                     |                     |                     |
|-------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                     | 处理组合物实施例           |                     |                     |                     |                     |
|                                     | 1                  | 2                   | 3                   | 4                   | 5                   |
| 组分                                  | 重量%                | 重量%                 | 重量%                 | 重量%                 | 重量%                 |
| 加工组合物 I                             | 1.0 <sup>(1)</sup> | 10.0 <sup>(2)</sup> | 20.0 <sup>(3)</sup> | 60.0 <sup>(4)</sup> | 99.0 <sup>(5)</sup> |
| Dow Corning DC 245                  | 99.0               | 90.0                | 79.0                | 40.0                | -                   |
| DYNASYLANE®<br>OCTEO <sup>(6)</sup> | -                  | -                   | 1.0                 | -                   | 1.0                 |

(1)相当于处理组合物 1 中活性二氧化硅含量为 0.05 重量%。

(2)相当于处理组合物 2 中活性二氧化硅含量为 0.5 重量%。

(3)相当于处理组合物 3 中活性二氧化硅含量为 1.0 重量%。

(4)相当于处理组合物 4 中活性二氧化硅含量为 3.0 重量%。

(5)相当于处理组合物 5 中活性二氧化硅含量为 4.95 重量%。

表 10 中提供了用于表面改性用途的适当本发明的处理组合物实例的其他具体实施方案，进一步包括某些任选的功能附加剂以便为处理组合物提供额外优点，并且提供在目标表面上改进的施加方法。实施例 9 和 10 是配制成即用型挥发剂基气溶胶处理组合物的典型具体实施方案。

| 表 10                 |                     |                     |                     |                     |                     |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                      | 处理组合物实施例            |                     |                     |                     |                     |
|                      | 6                   | 7                   | 8                   | 9                   | 10                  |
| 组分                   | 重量%                 | 重量%                 | 重量%                 | 重量%                 | 重量%                 |
| 加工组合物 J              | 10.0 <sup>(1)</sup> | 10.0 <sup>(2)</sup> | 50.0 <sup>(3)</sup> | 10.0 <sup>(4)</sup> | 20.0 <sup>(5)</sup> |
| Dow Corning DC 245   | 88.5                | 90.0                | 49.0                | 39.0                | 18.8                |
| DYNASYLANE® OCTEO    | -                   | -                   | -                   | 1.0                 | -                   |
| TEGOPREN® 6814       | -                   | -                   | -                   | -                   | 0.2                 |
| 粘附促进剂 <sup>(6)</sup> | 0.5                 | -                   | 1.0                 | -                   | 1.0                 |
| 石蜡烃溶剂 <sup>(7)</sup> | 1.0                 | -                   | -                   | -                   | -                   |
| 挥发剂 <sup>(8)</sup>   | -                   | -                   | -                   | 50.0                | 60.0                |

(1)相当于处理组合物 6 中活性二氧化硅含量为 0.5 重量%。

(2)相当于处理组合物 7 中活性二氧化硅含量为 0.5 重量%。

(3)相当于处理组合物 8 中活性二氧化硅含量为 2.5 重量%。

(4)相当于处理组合物 9 中活性二氧化硅含量为 0.5 重量%。

(5)相当于处理组合物 10 中活性二氧化硅含量为 1.0 重量%。

(6)源自 Licocene Polypropylene 1302 金属茂的聚合物颗粒，平均 MW 为 3000，粒径为 100-275，可由 Clariant Corporation, Charlotte, NC. 获得。

(7)无臭松香水，可由 Ashland Corporation, Dublin, OH. 获得。

(8)由(ATI 公司)获得的专有的挥发剂混合物，当包装在气溶胶容器中时，在标准条件和温度下，其能产生约 50p.s.i.g.。

使用一种实验模型设计以改变如表 11 中所示功能成分和任选成分的组分含量，从而探索为确定保护涂层性质对成分变化的依赖性而制备的本发明的处理组合物的进一步具体实施方案。在喷雾施加期间所有的处理组合物都是稳定的，并且它们都通过使用 PreVal 喷雾器来施加。

|                   | 表 11<br>处理组合物实施例(1) |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-------------------|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                   | 11                  | 12  | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  | 22  |
| 组分                | 重量%                 | 重量% | 重量% | 重量% | 重量% | 重量% | 重量% | 重量% | 重量% | 重量% | 重量% | 重量% |
| 加工组合物 W           | 10                  | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| 加工组合物 X           | -                   | 10  | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| 加工组合物 Y           | -                   | -   | 10  | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| 加工组合物 Z           | -                   | -   | -   | 10  | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| 加工组合物 Q           | -                   | -   | -   | -   | 10  | 10  | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| 加工组合物 L           | -                   | -   | -   | -   | -   | -   | 10  | -   | -   | -   | -   | -   |
| 加工组合物 K           | -                   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 10  | -   | -   | -   | -   |
| 加工组合物 M           | -                   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 10  | -   | -   | -   |
| 加工组合物 N           | -                   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 10  | -   | -   |
| 加工组合物 PP          | -                   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 10  |
| 加工组合物 H (对比例)     | -                   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 15  | -   |
| DYNASYLANE® OCTEO | -                   | -   | -   | -   | -   | 4   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| Dow Corning 245   | 90                  | 90  | 90  | 90  | 90  | 86  | 90  | 90  | 90  | 90  | 85  | 90  |

(1)除了对比组合物 21 含有 0.75 重量%的活性二氧化硅之外，所有处理组合物都具有含量为 0.5 重量%的活性二氧化硅。

在高光泽黑色清漆涂层的汽车试验板(试验数据显示于表 12 中)，以及高光泽镜面铬板上，根据上文所述试验步骤进行实例具体实施方案的测量。结果显示，由于清漆涂层整理的本性，该清洁的、未经处理的黑色板是相当疏水的，并且其呈现约 79.6° 的水滴接触角。用实施例处理组合物 2、7、11-14、17、18 和 22 按照以上公开的方法喷涂板，得到全部显示出足以斥水的高的水接触角的经处理试验板。在将本发明的处理组合物 2、7、17、18 和 22 施加至铬板之后，发现经处理的板部分与板的未经处理部分或对照

部分(在喷雾处理之前预先遮盖以防止本发明的处理组合物的沉淀)在外观上几乎相同。由六人组根据“铬试验”外观等级视觉评价该板(对应于使用处理组合物 2、7、17、18 以及 22 的处理)并且对双盲板部分打分以防止偏见，表 12 中显示了所得平均分。结果显示，根据本发明方法的处理提供不降低所观察到板光泽的本质上清晰的表面涂层，并且人眼不能容易地辨别该涂层，产生轻微变形或最坏部分变形但是保持总体清晰并且光泽的外观。

使用滚下高度试验测量经处理黑色板使水脱落的能力，表 12 中显示了从平面水平位置倾斜的板的高度(厘米)，在该高度下水滴开始移动。结果显示，尽管未经处理的板具有中等的疏水性质，但它具有将水滴“钉”在原位的趋势，若使水滴移动，需要相当大的倾角(这里超过 45°)以及大于 20cm 的滚下高度。相反，经处理的板显示出使水滴形成水珠的能力，并且当板倾斜到小于 1cm 至约 1.5cm 的高度(相当于从水平线开始小于 10° 倾斜的角度)时，其本质上能仅用轻微的角度使水滴完全从表面上脱落。

表 12 中也通过组分贡献  $\Delta E$  和  $\Delta L$  显示了经处理板的比色计试验测定，在该表中，这两个组分贡献说明了本发明的处理组合物处理前后的差异。对照板测定值(A)的变化仅仅反映了仪器的不确定性和试验的可重复性。正如以上的讨论， $\Delta E$  的测量反映了处理前后板之间的总色差，而  $\Delta L$  的测量最好地代表了板在白色至黑色色标“白度”方面的变化，它是归因于处理后板上所见混浊的任何发白膜的指标。因而，较高的、或者正的  $\Delta L$  值相当于板表面上观察到的更大视觉混浊，较低的或者负的  $\Delta L$  数值表明样品比未经处理的对照板更暗。注意到，本发明的处理最低限度地影响测得的颜色，如同从存在于经处理板表面膜的高度透明本质和无视觉指示所预料到的一样。同时使用  $\Delta E$  和  $\Delta L$  指标的比色计试验测量显示，对视觉外观具有最低影响的本发明处理在这两个参数方面相应地呈现出微细的改变，显示出对颜色最小限度的影响(反射总能量，E)以及对浊度可忽略的贡献(反射的白色部分，L)。

| 处理组合物                 | 试验结果                  |                        |                    |       |       |
|-----------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|-------|-------|
|                       | 水接触角                  | “铬试验”外观 <sup>(2)</sup> | 滚下高度(cm)           | 黑色板ΔE | 黑色板ΔL |
| 2                     | 154.8°                | 1.8                    | <1                 | 0.85  | 0.55  |
| 7                     | 153.4°                | 2.8                    | <1                 | 1.19  | 0.92  |
| 12                    | 153.5°                | -                      | 1.5 <sup>(3)</sup> | 2.68  | -2.49 |
| 13                    | 153.5°                | -                      | 2.5 <sup>(3)</sup> | 1.89  | -0.55 |
| 14                    | 151.2° <sup>(3)</sup> | -                      | 6                  | -     | -     |
| 17                    | 152.6°                | 3.0                    | <1                 | 1.10  | 0.87  |
| 18                    | 154.2°                | 3.8                    | 1                  | 0.92  | 0.52  |
| 22                    | 152.4°                | 3.7                    | 1.5                | 1.06  | 0.86  |
| 对照板<br><sup>(1)</sup> | 79.6°                 | 1.2                    | >20                | 0.19  | -0.02 |

(1)对照板是未经处理的黑色福特漆板。

(2)使用铬对照板 A 作为参照的六人视觉外观等级平均值。

(3)两组试验的平均值。

(4) 对照板是未经处理的黑色福特漆板。

使用暴露于水和/或制动器尘埃的经处理黑色汽车板来测试用几个实例具体实施方案处理的表面的耐久性和自洁能力，表 13 中显示了结果。

在一个试验中，首选测试用本发明的处理组合物处理的板的抗干污性。在第二个试验中，然后将板暴露于水的连续喷雾下，记录板开始显示在表面形成粘附小液滴且保持水珠这一征兆时间的最近 15 秒间隔，从而测定涂层对水雾的耐久性。或者，用 15 秒水喷雾处理该板并且根据上文所述视觉评级尺度通过视觉检查对表面外观评级，从而测量相对于任何粘附水滴的外观。与未经处理的对照板相比，所有处理实施例都提供了容易从表面脱去水的初始优点。需要强调的是，表 13 中的全部处理组合物不包含耐久剂但是却提供了良好至优秀的保护涂层耐久性。SCL 制动器尘埃试验结果证明了在不使用任何水或清洁操作的情况下干燥的经处理表面抵抗干燥制动

器尘埃粘附的能力。这里，在暴露于根据上文所述方法的干燥制动器尘埃试验土之后，轻拍一下就足以除去存在于黑色试验表面(其经表 13 中所示的本发明的处理组合物处理)上(如果不是全部则至少是)大多数的制动器尘埃。这些试验结果证明，疏水改性的热解二氧化硅的沉积膜能够为湿和干两种表面提供保护优点，产生其上沉积有保护膜的经处理物件，该物件呈现自洁并且易于清洁的优点。

| 表 13      |                              |                   |                             |
|-----------|------------------------------|-------------------|-----------------------------|
| 处理<br>组合物 | 试验结果                         |                   |                             |
|           | 耐久性<br>(1)<br>持续时<br>间 (sec) | 视觉外<br>观等级<br>(2) | SCL<br>制动器尘埃 <sup>(3)</sup> |
| 2         | 90                           | -                 | -2                          |
| 7         | 60                           | -                 | -2                          |
| 11        | 15                           | 10                | -3                          |
| 12        | 15                           | 8.5               | -3                          |
| 13        | 15                           | 9                 | -3                          |
| 14        | -                            | -                 | -2                          |
| 15        | 30                           | 9                 | -3                          |
| 17        | 45                           | -                 | -2                          |
| 18        | 135                          | -                 | -2                          |
| 19        | 30                           | -                 | -1                          |
| 20        | 15                           | -                 | -1                          |
| 22        | 60                           | -                 | -2                          |
| 对照板       | 0                            | 0                 | 0                           |

(1)喷雾期间在表面上观察到粘附水珠之前的时间(以秒计算)。

二组试验的平均值

(2)与对照板对照，使用上文所示外观尺度对水粘附的视觉外观评级

(3)干燥制动器尘埃试验，与对照板对照，使用上文所示外观尺度以外观尺度(干燥试验)评级

### 浊度试验结果

在高亮铬试验板上根据上文所述的铬试验方法对实例具体实施方案进行测量，表 14 中显示了结果。该铬试验板具有镜面样光洁度并且可由眼睛

以及仪器容易地观察到任何表面变形或残余物，在铬试验板上，浊度测量技术似乎最适合于量化外观上非常轻微的改变。表 14 中记录的处理重量反映了所施加处理组合物的量，其通过在控制分散至试验板前后称量含有相应处理组合物的气溶胶罐而获得。各组合物具有可比的活性二氧化硅含量，以致沉积二氧化硅材料的量具有可比性。施加对比实施例 21 在铬试验板上产生了不可接受的视觉模糊且不均匀涂层，并且其具有 288 这样非常大的  $\Delta$  浊度单位值。相比较，本发明的处理组合物，实施例 16、20 和 22，当施加它们时在铬表面产生透明且几乎不能辨别的涂层，所有涂层都具有非常低的  $\Delta$  浊度单位值。实施例 16 产生不能被眼睛辨别的不可见涂层，但仍然显示出通过利用本发明证明的整套保护性能优点。抛光的铬上的各种试验显示，当按照上文所述的铬试验方法进行测定时，可由本发明的处理组合物获得提供测量的  $\Delta$  浊度单位值等于或小于约 250 的优选的透明表面涂层。

| 处理组合物 | 浊度测量 <sup>(1)</sup>        |      |                     | 基础加工组合物<br>的中值粒径<br>(纳米) |
|-------|----------------------------|------|---------------------|--------------------------|
|       | $\Delta$ 浊度 <sup>(2)</sup> | 标准差  | 处理重量 <sup>(3)</sup> |                          |
| 21    | 288.4                      | 13.8 | 1.25                | 41,265                   |
| 20    | 78.4                       | 15.6 | 1.16                | 3,771                    |
| 22    | 28.2                       | 4.19 | 1.16                | 2,851                    |
| 16    | 9.1                        | 6.1  | 1.27                | 174                      |

(1)按照上文所述的方法。

(2)对于处理各试验板前后的改进的准确性的读数。作为对比，未经处理镀铬板的初始浊度值约为 100 单位。

(3)所施加的气溶胶组合物的重量(克)。

因此，甚至是在高度抛光的铬上，本发明的处理组合物也能在处理前后表现出低于约 250 的令人惊讶的低  $\Delta$  浊度单位，这相当于这样一种表面保护处理：它是透明的且几乎不能用眼睛看到，然而能保持保护膜中所需的表面保护优点，该保护膜仍然保留抵抗和排斥污垢、水以及土壤的有效

性，但却能从经处理的表面容易地被除去。所注意到可观察浊度的降低与降低的粒径相对应，这暗示了当中值粒径降低至低于 1000 纳米时， $\Delta$  浊度值低于 25(其本质上是不可见的)是可能的。此外，使用比色测量，在亮黑色金属试验板上测得低于约 3.0 的极低  $\Delta E$  值证明了本发明方法和处理组合物呈现自洁性能的能力，以及将视觉外观保持接近于被污染且施加本发明处理之前的经处理表面的能力，因此，提供了一种可用于各种表面(包括光泽的和反射性的表面)的几乎不可见表面保护的手段。

### 木板的处理

测试了简便气溶胶形式的本发明的处理组合物实例具体实施方案(使用以下实施例 23)对可商购清漆木板提供水滚下性质的能力。

#### 处理组合物实施例 23

| <u>成分</u>        | <u>重量%</u>  |
|------------------|-------------|
| 加工组合物 I          | 5.0         |
| DYNASILAN® OCTEO | 2.0         |
| DC 245           | 43.0        |
| <u>ATI 挥发剂</u>   | <u>50.0</u> |

整饰(finish)木基底是从 Home Depot 购买的榫槽接合木地板的 3"×6" 部分，其具有 OEM 聚氨酯整饰剂的工厂施加涂层，该涂层本质上是疏水的从而给木材提供了高抗水性。通过从 6" 的距离用气溶胶处理组合物喷雾来处理一半样品表面，处理时水平铺设样品，遮盖另一半以防止过度喷涂。然后在环境条件下使该样品干燥过夜。

测试置于水平位置的表面上的几滴水滴的滚下行为，比较表面的经处理和未经处理区域。使用滚下试验等级观察表面上多滴水滴的表面行为，发现经处理侧的滚下试验的等级为 2，并且未经处理侧的等级为 6。通过视觉比较经处理和未经处理的区域，发现用本发明的处理组合物处理侧的均匀性外观的等级为 2，其在整饰的木表面提供了清晰、透明的保护涂层。

在处理的可除去性的验证中，用干纸巾擦拭经处理的表面三次。在干燥擦拭后通过分别在木板的预先处理(但是被清洁)侧，以及原始未经处理对

照侧上重复进行滚下试验，结果都为相等的等级 6，由此证明该干燥擦拭能有效地除去本发明的处理组合物。

因此，证明了本发明的处理组合物为清漆装饰家用表面提供保护以抵抗水意外溅湿的应用。此外，这里也证明了无需专门化学方法便能容易地除去该处理。

### 塑性表面的处理

然后测试以上列举的本发明的处理组合物对可商购塑料的水滚下性质。将从 McMaster-Carr 获得的塑料片材材料切成 4"×4"部分。研究了两种类型的材料：黑色“丙烯酸”塑料以及灰色“PVC”(聚氯乙烯)塑料。至少在双份同样样品上进行每一测试处理。

切割塑料板，并且用由异丙醇(IPA)润湿的纸巾擦拭来简单清洁。在完全干燥之后，使板位于水平位置，从 6"的距离用气雾剂喷雾处理该板 3 秒。然后在测试前，将该板干燥过夜。

测试置于水平位置表面上的几滴水滴的行为，比较经处理和作为对照的未经处理的表面。黑色丙烯酸塑料的经处理表面上几滴水滴的表面行为达到的滚下试验的等级为 2，而虽然水没有“润湿”未经处理的疏水塑料表面，但是该未经处理丙烯酸对照板显示出的等级为 6。灰色 PVC 塑料经处理表面上几滴水滴的表面行为也达到了滚下试验的等级 2，而未经处理的 PVC 对照板显示出的等级为 6。与各自的对照板相比，经处理丙烯酸试验板以及经处理 PVC 板的均匀性外观等级都达到了 2 等级，因此在塑性表面提供了清晰的、不可见的保护涂层。

为了测试这些塑料处理品上本发明处理的可除去性，用干燥纸巾擦拭经处理的板三次并且重复试验它们的水滚下性质。正如木板的情况一样，行为回复到原始未经处理板上所观察到的那样。这进一步证明了本发明的处理组合物在对塑性表面和材料提供非耐久性保护方面的应用。此外，在这些材料上也证明了无需专门化学方法便能容易地除去该处理。

### 纺织品表面改性

同样就本发明实例具体实施方案给予编织的多孔纺织品(通常用于制造

衣服)水滚下性质的能力进行测试。

在该实施例中，使用以下材料的约 3"×5" 样片进行试验：白色(天然色且非增亮的)100%棉织物、白色 100%尼龙 6.6 针织物、白色 50-50(%)棉-聚酯织物、用 Disperse blue 167(款号 TIC-720H)染色的海军兰 100%涤纶 56 聚酯织纹双面针织热定形织物，以及用 Acid blue 113(款号 TIC-314)染色的蓝黑色 100%尼龙织纹尼龙 6.6 针织物，它们全部可从 Textile Innovators Co., Windsor NC. 获得。

将样片垂直悬挂，然后用以上与用于处理塑性基底相同的本发明气溶胶处理组合物进行处理。通过在 6 英寸距离处对每一织物喷雾约 3 秒来实现处理，在该处理之后使样片在环境条件下干燥过夜。处理每种类型的三张样片 (swatch)，并且取从每一重复试验中获得结果的平均值。

根据以下方法测试本发明处理使水从样片上滚下的能力。将样片置于从水平线倾斜 20° 的硬平面上。使用移液管，从 6 英寸的高度使 6 滴去离子水(每滴约 200 微升)落到样片上。用这样的方式，比较掉落水滴的动量对它们润湿和穿透样片能力的影响。将水滴简单放置在织物样片上有时可以产生假阳性，这是由于水滴在最终被吸入，或者穿过织物之前趋于在表面上保留一段可变且不可再现的时间。因此发现，通过一些动量影响织物的表面的水滴的力量，导致织物对测试来说更加可再现地呈现其最终吸水，和/或抗水的本质。

用以上方法测试有本发明处理的织物和没有本发明处理的织物，通过视觉观察并且计算影响织物相同位置以使该位置处织物润湿所需的重复水滴数，从而得到排斥性得分。排斥性得分是 18 滴水中(各样片 6 滴，三次重复试验)滚下织物而不粘附或被吸入织物中的平均数。因此，具有较高得分的处理表示织物具有抵抗被水润湿和排斥水滴的能力。表 15 中显示了织物试验的结果。

| 织物类型 (白色) | 表 15 |                   |
|-----------|------|-------------------|
|           | 无处理  | 本发明处理             |
| 100% 棉    | 0    | 1                 |
| 100% 尼龙   | 0    | 18 <sup>(1)</sup> |
| 棉聚酯混合物    | 0    | 18 <sup>(1)</sup> |

(1)连续滴 18 滴之后没有观察到润湿。停止测试。

(2)三次重复测试。

结果表明，本发明的处理组合物对至少存在有一些合成纤维的多孔纺织材料最有效，例如 100% 棉(一种自然的、相当亲水的生物聚合物)在处理后表现为边缘具有最好的斥水性。

将白色织物用于帘，以观察本发明的处理在使织物变黄或着色方面的任何消极效果。没有观察到该白色织物变黄或着色。使用深蓝色织物观察本发明处理的使用是否造成了任何织物视觉褪色、变色或变灰的外观。在施加至深色织物之后没有注意到褪色、变色或变灰效果。然而注意到，当与未经处理织物试验样片并排观察时，观察到在深色织物上使用本发明处理使它们在外观上极其轻微地变更暗。比色测量显示，使用本发明的处理产生适当低于 3 单位的  $\Delta L$  值，并且对于深色织物观察到小的负  $\Delta L$  值，其相当于由眼睛观察到的极其轻微变暗的外观。该效果尽管轻微，但人们通常认为对深色织物增强色彩有益，由于褪色(由于磨损、磨擦、洗涤、表面纤维损伤以及随后的染料损失)产生 L 改变，从而导致更大的正  $\Delta L$  的变化，当正  $\Delta L$  值超过大于 5 的值时通常可以被眼睛观察到，所以该效果通常被归因于全面的“褪色”。因此，本发明的处理组合物趋向于对深色织物显示出轻微的抗褪色利益，并且当根据本文所述施加方法施加时，其在白色和更亮颜色的织物上基本上是不可见的。

| 织物类型 (染色的)    | 比色测量 <sup>(1)</sup> |            |            |
|---------------|---------------------|------------|------------|
|               | $\Delta L^{(2)}$    | $\Delta a$ | $\Delta b$ |
| 100% 尼龙 (蓝色)  | -1.01               | 1.22       | -0.60      |
| 100% 聚酯 (海军兰) | -0.49               | 0.61       | -0.96      |

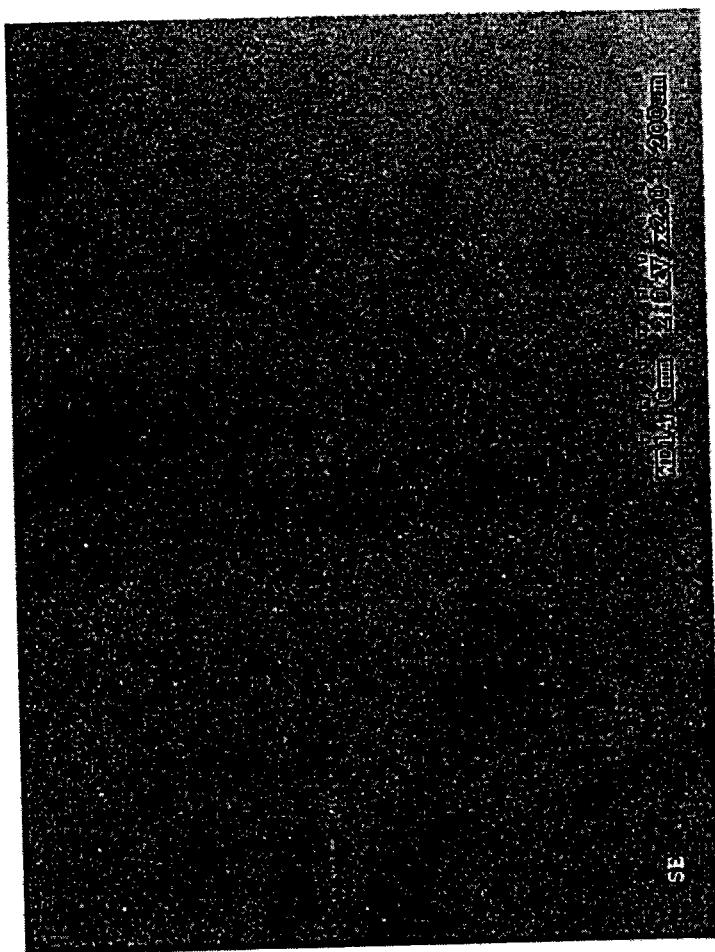
(1) 使用纯白基座(plain white backing), 经选择的 UV 滤光镜进行测量。

(2) 用相同测试样片处理前后的值计算比色 Lab 值。

这些最后的少数实施例进一步证明了本发明的处理组合物用于处理各种坚硬、无孔材料(例如塑料、木材、金属漆板、铬等), 以及多孔材料(例如纺织品), 并且提供清晰的、保护性涂层(它能从按照本文所公开方法处理的经处理材料、基底、物件表面容易地排斥水和排斥污垢)的用途。

虽然已经根据其中实际且优选的具体实施方案显示并且描述了本发明, 然而应当认识到, 从该直接公开内容出发的各种变化都在本发明精神之内, 因此, 除以下权利要求中所限定可以等同原则解释的部分外, 本发明的范围不应受到限制。





2  
图

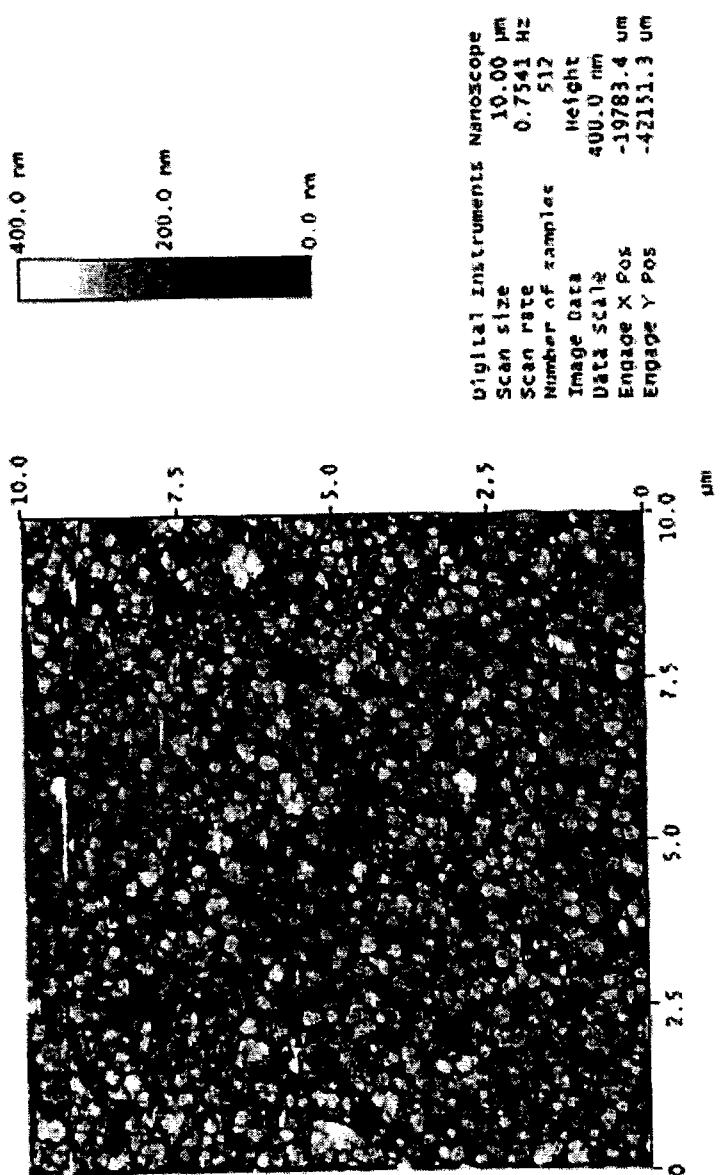


图 3

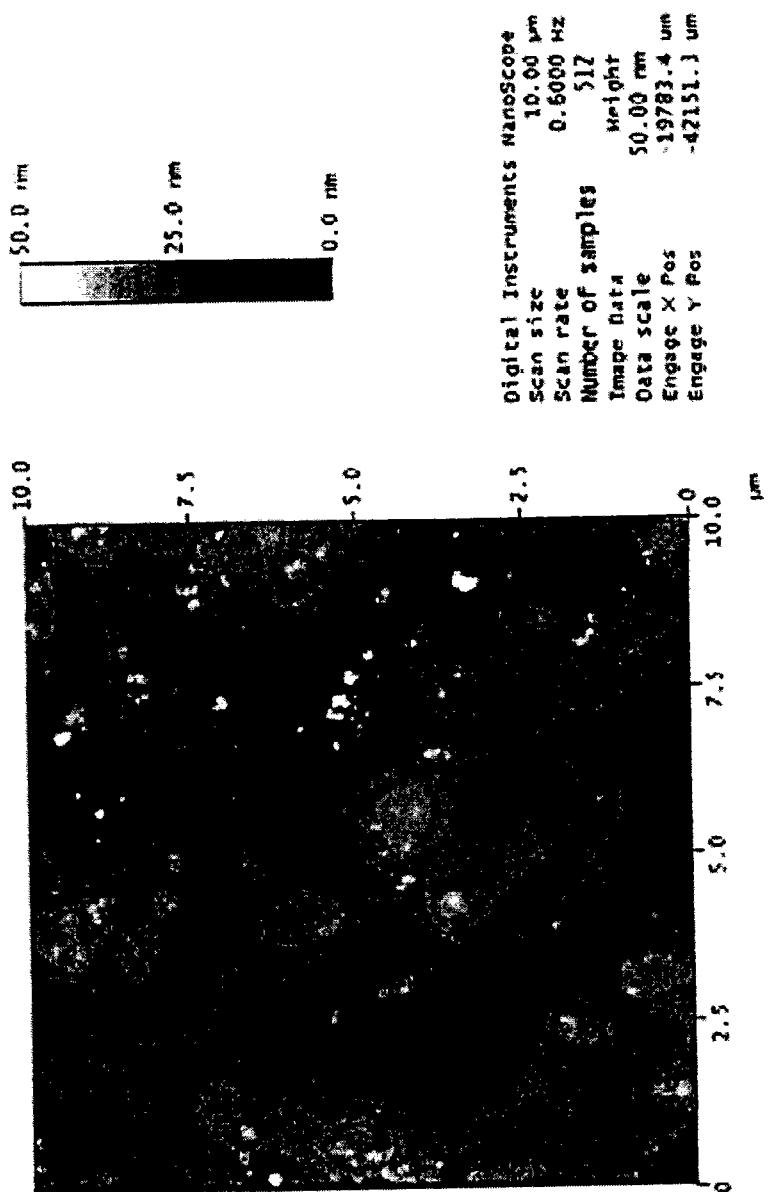


图 4

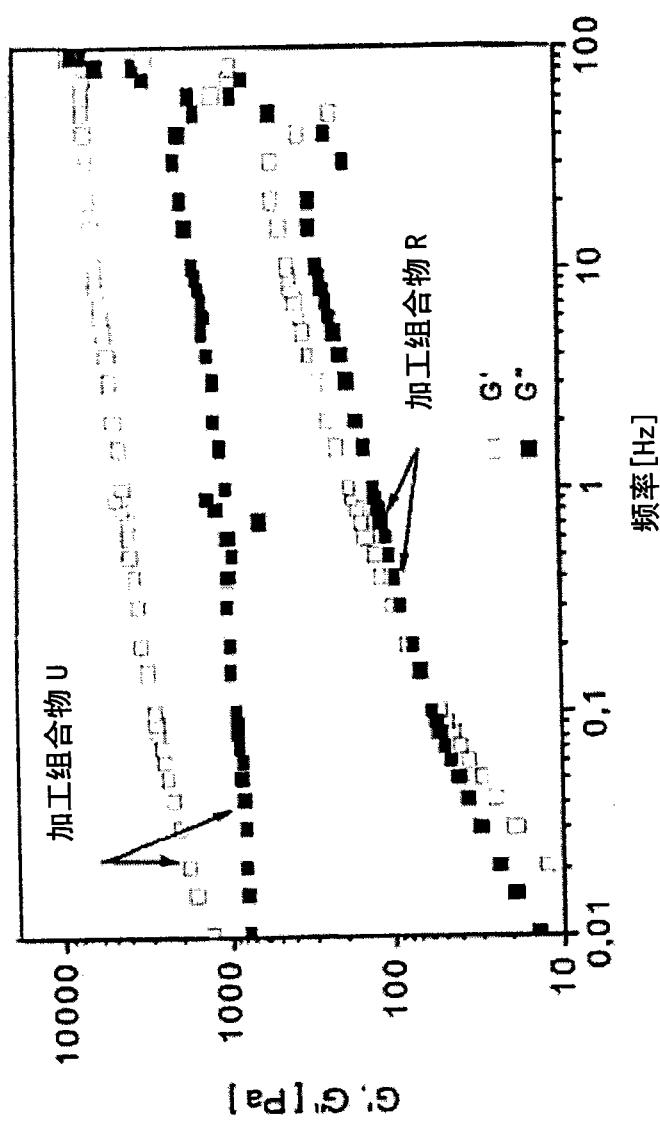


图 5