

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01816959.7

[51] Int. Cl.

C09D 4/00 (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01)
C08J 3/03 (2006.01)
C04B 41/49 (2006.01)
C03C 17/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1322069C

[22] 申请日 2001.10.3 [21] 申请号 01816959.7

[30] 优先权

[32] 2000.10.6 [33] JP [31] 308257/00

[86] 国际申请 PCT/US2001/030893 2001.10.3

[87] 国际公布 WO2002/031062 英 2002.4.18

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.7

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 S·伊瓦托 M·卡库

[56] 参考文献

WO9929636A1 1999.6.17

JP6-248259A 1994.9.6

JP11-181355A 1999.7.6

US5266222A 1993.11.30

WO9523804A1 1995.9.8

US5547711A 1996.8.20

审查员 王莉敏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 杨九昌

权利要求书 3 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

乳液及其涂布产品

[57] 摘要

公开一种基本水性乳液和用该乳液制造的涂层产品。该乳液包含下列组分或由它们的混合制成：至少一种碳氟硅烷、该碳氟硅烷的水解产物或其组合；含硅化合物；以及表面活性剂。该涂层产品可包含基材、底涂层和乳液层。

1. 一种耐热和拒水涂层产品, 包含基材、水性乳液和至少一种介于所述基材与所述乳液之间的底涂层或通过它们的组合而制成,

其中所述乳液包含碳氟硅烷或其水解物、表面活性剂和含硅化合物, 或由它们的混合制成;

其中所述碳氟硅烷具有通式 $R_f-(CH_2)_p-Si\{- (O-CH_2CH_2)_n-OR'\}_3$, R_f 是 C_3-18 全氟烷基基团或其组合; 每个 R' 独立地是 C_1-3 烷基基团或其组合; p 是 1~4, 包括两端值; n 是 2~10, 包括两端值;

所述含硅化合物是硅酸酯、氨基硅烷、环氧硅烷、巯基硅烷或它们中二或更多种的组合; 和

所述底涂层包含至少一种成膜剂或由该成膜剂制成; 所述成膜剂是二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、有机烷氧基硅烷、聚硅氮烷或它们中二或更多种的组合。

2. 权利要求 1 的涂层产品, 其中所述含硅化合物具有通式 $Si-R_4$, R_4 是 OCH_3 、 OCH_2CH_3 、 $(OCH_2CH_2)_mOCH_3$ 或其组合, 和 m 是 1~10, 包括两端值。

3. 权利要求 2 的涂层产品, 其中所述含硅化合物是 $Si-((OCH_2CH_2)_2OCH_3)_4$ 。

4. 权利要求 1 的涂层产品, 其中所述含硅化合物是具有通式 $R^2_wSi(OR^3)_{4-w}$ 的有机烷氧基硅烷, 每个 R^2 独立地是 1~10 个碳原子的烷基基团, 每个 R^3 独立地是 1~3 个碳原子的烷基基团, 和 w 是 1~3, 包括两端值。

5. 权利要求 4 的涂层产品, 其中所述含硅化合物是有机甲氧基硅烷。

6. 权利要求 1 的涂层产品, 其中所述含硅化合物具有结构 $R^3R^4_xSiR^5_y(OR^6)_{3-(x+y)}$, 其中 R^3 代表选自氨基基团、环氧基团、环氧丙氧基基团和巯基基团以及它们中二或更多种的组合的官能团; R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地是 1~5 个碳原子的烷基基团或烷基基团的混合物; $x=0~1$; $y=0~1$; 并且 $x+y \leq 2$ 。

7. 权利要求 1 的涂层产品, 其中所述含硅化合物是 N-(2-氨基)3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、3-环氧

丙氧丙基甲基二甲氧基硅烷、是 3-巯丙基三甲氧基硅烷或它们中二或更多种的组合。

8. 权利要求 1, 2, 4 或 6 中任何一项的涂层产品, 其中所述碳氟硅烷是全氟烷基乙基三(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)硅烷、全氟烷基乙基三(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)硅烷或其组合。

9. 权利要求 8 的涂层产品, 其中所述的碳氟硅烷是 $R_f-(CH_2)_2-Si(-(O-CH_2CH_2)_2-OCH_3)_3$, 其中 R_f 是 $F(CF_2)_k$, 且 $k=6 \sim 18$ 。

10. 权利要求 1, 2、4 或 6 中任何一项的产品, 其中所述表面活性剂的 HLB 值大于 12。

11. 权利要求 10 的涂层产品, 其中所述表面活性剂的 HLB 值大于 16

12. 权利要求 11 的涂层产品, 其中所述表面活性剂是 $R_f'-CH_2CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$ 、 $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$ 、 $R_f'-CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$ 、 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OSO_3^-NH_4^+$ 、 $C_{12}H_{27}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$ 或其组合; R_f' 是 3~18 个碳原子的全氟烷基基团。

13. 权利要求 1, 2, 4 或 6 中任何一项的涂层产品, 其中所述乳液的 pH 值是 (1) 4.5 或更低, 或者 (2) 7 或更高。

14. 一种用于制备耐热和拒水涂层产品方法, 该方法包括: (1) 制备一种乳液和 (2) 将所述乳液施涂到基材上,

其中所述乳液是这样制备的: 使表面活性剂与水接触生成表面活性剂-水混合物, 使所述表面活性剂-水混合物与碳氟硅烷接触生成硅烷表面活性剂混合物, 调节所述硅烷-表面活性剂混合物的 pH 值以生成 pH-调节的混合物, 使所述 pH-调节的混合物与含硅化合物接触产生所述乳液;

其中所述碳氟硅烷具有通式 $R_f-(CH_2)_p-Si\{- (O-CH_2CH_2)_n-OR'\}_3$, R_f 是 C_{3-18} 全氟烷基基团或其组合; 每个 R' 独立地是 C_{1-3} 烷基基团或其组合; p 是 1~4, 包括两端值; n 是 2~10, 包括两端值;

所述含硅化合物是硅酸酯、氨基硅烷、环氧硅烷、巯基硅烷或它们中二或更多种的组合; 和

所述基材上涂有底涂层; 其中所述基材是金属、玻璃、陶瓷砖、砖、混凝土、木材、砖石建筑、纤维、皮革、塑料或岩石; 且所述底涂层包含至少一种成膜剂或由该成膜剂制成; 其中所述成膜剂是二氧

化硅、二氧化钛、二氧化锆、有机烷氧基硅烷、聚硅氮烷或它们中二或更多种的组合。

15. 一种用于制备耐热和拒水涂层产品方法，该方法包括：(1)使基材表面与至少一种成膜剂接触，产生一种在其上具有底涂层的带底涂层基材；(2)使所述带底涂层基材与乳液接触，其中所述成膜剂是二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、有机烷氧基硅烷、聚硅氮烷或它们中二或更多种的组合；所述乳液包含碳氟硅烷或其水解物、表面活性剂和含硅化合物，或由它们的混合制成；

其中所述碳氟硅烷具有通式 $R_f-(CH_2)_p-Si\{- (O-CH_2CH_2)_n-OR'\}_3$ ， R_f 是 C_3-18 全氟烷基基团或其组合；其中每个 R' 独立地是 C_1-3 烷基基团或其组合； p 是 $1-4$ ，包括两端值； n 是 $2-10$ ，包括两端值；

所述含硅化合物是硅酸酯、氨基硅烷、环氧硅烷、巯基硅烷或它们中二或更多种的组合；

所述基材是金属、玻璃、陶瓷砖、砖、混凝土、木材、砖石建筑、纤维、皮革、塑料或岩石。

乳液及其涂布产品

技术领域

本发明涉及一种包含碳氟硅烷 (fluorocarbon silane) 或其水解物或二者的基本水性乳液; 涉及包含该乳液的组合物或产品; 并且涉及包含该组合物的耐热和/或拒水涂层产品。

背景技术

所有商品名或商标一律用大写表示。

美国专利 5,547,711 公开一种包含碳氟硅烷水解产物和一种用于乳化该水解产物的表面活性剂的乳液。

日本公开专利申请平 11[1999]-181355 公开一种乳剂, 它包含碳氟硅烷水解产物、用于乳化该水解产物的表面活性剂和特定硅酸酯 (silicate), 其中 pH 值调节到等于或大于 7。特征之一是, 它即便在高温条件下仍可保持优异拒水性, 也就是说, 能给基材提供耐热和拒水性。

还有, 日本公开专利申请 06 248259 (1993) 公开一种硅基防水处理剂。该处理剂通过由下列组分组成的混合物在表面活性剂的存在下分散和乳化制取: (i) 烷基三烷氧基硅烷 $R^1Si(R^2)_3$, 如丁基三乙基硅烷, 以及 (ii) 氟烷基烷氧基硅烷 $[R^3(CH_2)_n]R^4Si(R^2)_{3-a}$,

然而, 包含这些乳液的涂层不如本领域技术人员所希望的那样耐久。另外, 虽然这些乳液表现出拒水特性, 但它们不具有拒油性能。例如, 烘箱、炉灶或烤箱的玻璃窗可涂以包含高温下有良好拒水性的乳液形成的层, 可是它抗油渍能力很差。还非常希望开发一种适用各种各样用途、既具有拒水又具有拒油性能的乳液。

因此, 目前正日益迫切需要开发一种包含此种乳液的组合物, 用于涂布例如烘箱、炉灶或烤箱的玻璃窗乃至与汽车有关的精密产品。还要求改进玻璃上涂层的耐热、拒水和耐久性。

发明内容

产品或组合物包含一种基本水性乳液, 该乳液包含以下组分或由它们的混合而制成: 碳氟硅烷或其水解物; 表面活性剂、含硅化合物以及任选地成膜剂, 其中成膜剂是二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、有

机烷氧基硅烷、聚硅氮烷或它们中二或更多种的组合。

产品包含以下组分或由它们的混合制成：基材、乳液以及任选地介于基材与乳液之间的底涂层（undercoat layer），其中乳液包含以下组分或由它们的混合制成：碳氟硅烷或其水解物、表面活性剂和含硅化合物；该含硅化合物是硅酸酯、有机烷氧基硅烷、氨基硅烷、环氧硅烷、巯基硅烷或它们中二或更多种的组合；该底涂层包含至少一种成膜剂或由该成膜剂制成，成膜剂是二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、有机烷氧基硅烷、聚硅氮烷或它们中二或更多种的组合。

发明详述

术语“水解物”是碳氟硅烷的水解产物。碳氟硅烷可具有结构 $R_f-(CH_2)_p-Si(-O-CH_2CH_2)_n-OR'$ ， R_f 是 3~18 个碳原子的全氟烷基基团，或 3~18 个碳原子全氟烷基基团的混合物；每个 R' 可相同或不同，且独立地是 1~3 个碳原子的烷基基团； $p=1\sim 4$ ，且 $n=2\sim 10$ ，均包括两端值。当 p 和 n 各自是 2 时，该碳氟化合物优选是全氟烷基乙基三(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)硅烷，而当 p 是 2 且 n 是 3 时，它优选是全氟烷基乙基三(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)硅烷。此种碳氟硅烷可按任何熟知的方法制造且有市售供应。若使用二或更多种碳氟硅烷，则它们通常混合在一起。

含硅化合物可以是任何硅化合物，只要可聚合并能生成具有这里所公开的特性的乳液。该硅化合物可与该碳氟硅烷水解产物共聚以改善乳液或含该乳液的涂层的耐热性和拒水性。

优选的硅化合物包括但不限于，硅酸酯、有机烷氧基硅烷化合物、氨基硅烷化合物、环氧硅烷化合物、巯基硅烷化合物以及它们中二或更多种的组合。

优选的硅酸酯可具有结构 $Si-R_m$ ； R 是至少一个选自 OCH_3 、 OCH_2CH_3 、 $(OCH_2CH_2)_mOCH_3$ 的有机基团，且 $m=1\sim 10$ 。更优选的硅酸酯是 $Si((OCH_2CH_2)_mOCH_3)_4$ ，其中 $m=1\sim 3$ ，因为它可溶于水。最优选的硅酸酯是 $Si-((OCH_2CH_2)_2OCH_3)_4$ 。

优选的有机烷氧基硅烷可具有结构 $R^1Si(OR^2)_{4-w}$ ； R^1 和 R^2 彼此独立地是一个或多个 1~5 个碳原子的烷基基团； w 是 1~3 的数值，包括两端值。最优选的有机烷氧基硅烷是有机甲氧基硅烷。

优选的氨基硅烷、环氧硅烷或巯基硅烷可具有通式

$R^3R^4SiR^5(OR^6)_{3-(x+y)}$; R^3 是包括氨基、环氧基团、环氧丙氧基基团、巯基基团或它们中二或更多种的组合的官能团; R^4 、 R^5 和 R^6 可相同或不同, 且各自独立地是 1~5 个碳原子的烷基基团或者烷基基团的混合物; $x=0\sim 1$; $y=0\sim 1$; 且 $x+y\leq 2$ 。当 R^3 是氨基基团时, R^4 也可被氨基基团取代。

优选氨基硅烷化合物的具体例子包括但不限于, N-(2-氯乙基)3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氯乙基)3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷以及它们中二或更多种的组合。

优选的环氧硅烷化合物的具体例子包括但不限于, 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷以及它们的组合。

优选的巯基硅烷化合物的具体例子包括但不限于, 3-巯丙基三甲氧基硅烷。

当要求涂层产品不仅耐热和拒水而且拒油和防污渍时, 在硅化合物当中优选用有机烷氧基硅烷。

硅化合物可以任何能生成具有要求耐热和拒水性能的乳液的有效数量使用。一般而言, 硅化合物与碳氟硅烷或其水解产物之间的摩尔比可介于约 0.3:1~约 10:1, 优选 0.3:1~5:1, 更优选 0.4:1~2:1。

任何能乳化碳氟硅烷或其水解产物的表面活性剂均可使用。该表面活性剂一般是 HLB 值高到足以抑制碳氟硅烷水解产物自缩合的表面活性剂。术语“HLB”是指 ICI 美国公司(Wilmington, 特拉华)发表的 HLB 系统; 亚当森(Adamson, A.W.), 《表面物理化学》, 第四版, John Wiley & Sons, 纽约, 1982)。该表面活性剂可以是阴离子、阳离子、非离子、两性或其组合。优选的表面活性剂是 HLB 值大于 12, 更优选大于 16 的那些。一般而言, 表面活性剂的 HLB 值越低, 稳定该乳液所要求的表面活性剂数量就越大。二或更多种可混溶表面活性剂通常还可合并或混合使用, 只要它们具有的 HLB 值高到足以抑制碳氟硅烷或其水解产物的自缩合。二或更多种相容的表面活性剂也可混合使用。

非离子表面活性剂的 HLB 值可通过公式算出, 其中有美国的 Griffin(Atlas 公司(现在 ICI 美国公司))发表的公式。在阴离子或阳离子表面活性剂的情况下, 迄今尚没有通过计算确定 HLB 值的方法可

用。但是，由于注意到乳化特性的变化对 HLB 值的变化敏感这一事实，Atlas 公司建立并发表了一种通过对标准油的乳化实验来确定 HLB 值的实验确定方法。Atlas 以外的公司也建立了 HLB 值的实验确定方法。然而，采用任何实验方法皆可证实，阴离子型或阳离子型的 HLB 值都大于 16。

非离子表面活性剂的例子包括但不限于， $R_f'-CH_2CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$ 、 $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$ ，其他非离子表面活性剂及其组合。阳离子表面活性剂的例子包括但不限于， $R_f'-CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$ 、其他阳离子表面活性剂及其组合。阴离子表面活性剂的例子包括但不限于， $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OSO_3^-NH_4^+$ ， $C_{12}H_{27}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$ ，其他阴离子表面活性剂或其组合或其二或更多种。在每一个通式中， R_f' 是全氟烷基基团，一般具有约 3~18 个碳原子。优选的表面活性剂是分子链中具有聚乙二醇的非离子表面活性剂。

碳氟硅烷或其水解产物在水性乳液中的数量可以是任何能产生所要求的耐热和拒水性能的有效数量。一般而言，它可介于约 0.1~约 30 wt%，优选 2~20 wt%，更优选 7~15 wt%，以乳液总重量为基准。

碳氟硅烷与表面活性剂之间的重量比可以是任何表现出所要求乳液性能的比值，可介于约 1:1~约 10:1，优选 5:1~2:1，更优选 10:3~10:4。

基本水性乳液的 pH 值可调节到 4.5 或更低，或者 7 或更高。一般而言，诸如磷酸、盐酸、硫酸、硝酸、乙酸或甲酸之类的酸可用于将 pH 值调节到 4.5 或更低。优选磷酸，因为用磷酸调节 pH 值的乳液涂布后形成的涂层可具有持久的耐热和拒水性能。

例如氨、吡啶和氢氧化钠之类的碱物质可用于将 pH 值调节到 7 或更高。

水性乳液可包括普通添加剂，如颜料、消毒剂、紫外吸收剂和抗氧化剂，其用量范围以不影响乳液稳定性和该乳液或含乳液涂层的耐热和拒水性能为度。

本领域技术人员已知的任何方法均可用于生产这里所公开的乳液。然而，优选使表面活性剂接触或溶解在水中，随后加入碳氟硅烷，按要求或需要加入任何上面公开的添加剂，按要求调节其 pH 值，向其中加入含硅化合物。

还有，为抑制碳氟硅烷的自缩合并将其维持在水解状态，优选在表面活性剂溶解之后加入碳氟硅烷。还优选一边通过本领域技术人员已知的任何搅拌手段搅拌，一边慢慢加入碳氟硅烷。

底涂层可通过将底涂层溶液施加，例如展布或喷涂到基材表面，随后利用本领域技术人员已知的任何手段进行干燥来成形。底涂层溶液可包含至少一种成膜剂，例如，二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、有机烷氧基硅烷、聚硅氮烷以及它们中二或更多种的组合。

按照本发明，还提供一种耐热和拒水涂层产品。一般而言，它是一种基材或基底材料，其上具有包含该乳液的涂层。该涂层在基材的表面上。术语“基材”与“基底材料”通用。

基材可以是任何材料。由于耐热、拒水涂层成形在基材的表面上，故可长期保持优异耐热、拒水性能。合适的基材包括但不限于，诸如铝和不锈钢之类的金属板、玻璃板、陶瓷砖、砖、混凝土、木材、砖石建筑、纤维、皮革、塑料和岩石。

形成涂层的表面根据基材的形状和用途来确定。例如，在板状基材的情况下，涂层可成形在一面或两面。在金属零件的情况下，涂层可成形在全部表面上。

在本发明中，底涂层可成形在基材与乳液层之间。底涂层成形之后，上面所公开的乳液可施加，例如展布到该底涂层上，以便延长耐热和拒水性能。底涂层可以是一层或多层。

底涂层可通过施加，例如，展布或喷涂底涂层溶液到基材表面，再通过本领域技术人员已知的任何手段进行干燥而形成。底涂层可包含或由含至少一种成膜剂如二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、有机烷氧基硅烷、聚硅氮烷和它们中二或更多种的组合之类成膜剂的溶液制成。成膜剂可与上面公开的相同。

溶剂可用于底涂层溶液的制备中。合适的溶剂包括但不限于，甲苯、二甲苯、己烷、庚烷、丁基醚、乙酸丁酯、丙酮以及它们中二或更多种的组合。成膜剂在溶液中的浓度可介于约1~约100 wt%，取决于要求的底涂层厚度、所用成膜剂的类型。成膜剂在溶液中的大致浓度介于约10~约50 wt%。

该溶液可采用诸如浸涂法、喷涂法、旋涂法和辊涂法之类的任何已知方法施加到基材上。由于常常要求底涂层能够在玻璃基材上成形

而不损害透明性，为保持透明优选采用浸涂法。

还可加热，以加速干燥进程。通常，干燥在 100~350℃ 之间的温度进行 5 分钟~24 小时。

该基本水性乳液的涂层可采用与上面公开的另一方法成形在底涂层上。为此，将上面有关乳液的公开内容包括于此，不再赘述。

要求或需要的话，表面上展布有该水乳液的基材可在干燥后用水洗涤，以除掉残余表面活性剂。

实施例

给出下面实施例，以进一步说明本发明，但不应构成对本发明范围的不当限制。所用组分如下。

作为聚硅氮烷溶液，由 Nippon Oil and Fats 公司(日本)制造的 PERCUMYL D((C₆H₅-C(CH₃)₂-O-)₂) 引发剂，以相对于由 Lanxide Performance Materials 公司(日本)制造的 CERASET SN 无机高分子物质，1 重量份的用量溶解在甲苯中并进行混合。无机高分子物质在溶液中的浓度是 10 wt%。CERASET SN 具有通式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})-\text{N}(\text{R}'')-\text{C}(\text{O})-\{\text{N}(\text{H})-\text{Si}(\text{R}'')(\text{CH}_3)\}_z-\text{N}(\text{H})$ 其中 R'' 独立地是氢或 CH=CH₂ 并且 z=1~20。

作为二氧化硅溶液，ATOLON NSi-500 按原封使用。作为二氧化钛溶液，ATOLON NTi-500 按原封使用。作为二氧化锆溶液，ATOLON NZr-500 按原封使用。所有 ATOLON 产品都是由 Nippon Soda 公司制造的。

采用一种碳氟化合物，这是一种用 R_r-(CH₂)₂-Si(-(O-CH₂CH₂)₂-OCH₃)₃ 代表的全氟烷基混合物。R_r 是 F(CF₂)_k，(k=6, 1~2 wt%; k=8, 62~64 wt%; k=10, 23~30 wt%; k=12~18, 2~6 wt%)。

采用一种由 R_r'-CH₂CH₂-O-(CH₂CH₂O)₁₁-H 代表的表面活性剂，其中 R_r' 是一种非离子表面活性剂，它是 3~18 个碳原子的全氟烷基基团。所用硅酸酯是四(2-(2-甲氧基乙氧基)乙基)硅酸酯(Si(DEGM)₄)。所用有机烷氧基硅烷是 CH₃Si(OCH₃)₃。

实例 1~5

在采用普通搅拌技术(磁搅拌子)进行搅拌的情况下，相对于 100 重量份碳氟硅烷而言，将 30 重量份表面活性剂溶解在水中并慢慢加入以水乳液总重量为基准 10 wt% 碳氟硅烷。碳氟硅烷的自缩合得到抑

制，其水解状态得到维持。表I所示 pH 调节剂在一边用 pH 计测定乳液 pH 值的同时，一边加入。当获得表 1 规定的 pH 值时，停止加入。进而，加入表I所示硅化合物，使得硅化合物与碳氟硅烷的摩尔比等于 0.45，然后对其搅拌 2~4 h，结果获得一种水乳液。

该聚硅氮烷溶液展布到铝板 (JIS1100, 2.5 cm x 5.0 cm, 厚 1 mm) 上然后进行干燥，结果形成底涂层。该聚硅氮烷溶液是通过浸涂法展布上去的。在浸涂过程中，样品以 300 mm/min 的速度沉入到聚硅氮烷溶液中，然后维持其状态 5 min。随后，样品以 50 mm/min 的速度提起。展布后，在 300℃ 干燥 60 min。

水乳液展布到底涂层上并进行干燥从而制成样品。水乳液也是采用浸涂法展布的。在浸涂过程中，样品以 300 mm/min 的速度插入到水乳液中，然后维持其状态 5 min。随后，样品以 50 mm/min 的速度提起。展布后，在 200℃ 干燥 60 min。

一等分部分 (2 μ L) 纯水滴在样品的所获涂层表面，然后用接触角仪 (Kyowa Kaimen Kagaku K.K.) 测定其接触角，如表I所示。

该样品放入到 370℃ 的烘炉中，在经过表I所示时间之后，类似地测定接触角，如表I所示。

对比例 1~5

在对比例 1~5 中，类似于实例 1，只是不加底涂层而在基材上直接成形涂层，制备样品，并类似地进行拒水试验，如表I所示。

在表I中，所用硅化合物是 Si (DEGM)₄ (实例 1、2 和 3；对比例 1、2 和 3)，有机甲氧基硅烷 (实例 4 和对比例 4) 以及氮烷基烷氧基硅烷 (实例 5 和对比例 5)。

表1

实例	1	2	3	4	5	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
pH 调节剂 ^b	HCl	NH ₃	P	P	P	HCl	NH ₃	P	P	P
pH 乳液	2.2	10.8	2.2	2.2	2.2	2.2	10.8	2.2	2.2	2.2
角 -0 ^c	120	115	120	120	120	119	119	120	120	119
角 -40 ^d	93	120	120	127	112	<20	83	103	100	65
角 -50 ^e	74	117	119	126	109	-	57	80	84	-
角 -65 ^f	-	110	114	121	101	-	-	-	-	-

- a 对比例
- b P 代表磷酸
- c 初始拒水角 (°)
- d 在 370℃ 下经过 40 h 后的拒水角 (°)
- e 在 370℃ 下经过 50 h 后的拒水角 (°)
- f 在 370℃ 下经过 60 h 后的拒水角 (°)

比较实例 1~5 与对比例 1~5 可以清楚地看出, 耐热和拒水性能由于聚硅氮烷底涂层的增设而显著改善。在以有机甲氧基硅烷作为硅烷化合物且乳液 pH 值用磷酸调节的实例 4 中, 拒水角即便在 370℃ 下经过 65 h 后依然保持不变, 展示了耐热和拒水涂层的耐久性。

实例 6~8

相对于 100 重量份碳氟硅烷而言, 将 30 重量份表面活性剂在采用普通搅拌技术进行搅拌的情况下溶解在水中, 并慢慢加入以水乳液总重量为基准 10 wt% 碳氟硅烷。碳氟硅烷的自缩合得到抑制, 其水解状态得到维持。在一边用 pH 计测定乳液 pH 值的同时, 一边加入磷酸。当获得表 II 规定的 pH 值时, 停止加入。进而, 加入有机甲氧基硅烷, 使得硅化合物与碳氟硅烷的摩尔比等于 0.45, 然后对其搅拌 2~4 h, 结果获得一种水乳液。

表 II 所示成膜剂溶液展布到铝板 (JIS1100, 2.5 cm x 5.0 cm, 厚 1 mm) 上然后进行干燥, 结果形成底涂层。该溶液是通过浸涂法展布上去的。在浸涂过程中, 样品以 300 mm/min 的速度沉入到溶液中, 然后维持其状态 5 min。随后, 样品以 500 mm/min 的速度提起。展布后, 在室温干燥 1 h, 继而在 300℃ 烘烤 60 min。

如同实例 1~5 中公开的那样, 水乳液展布到底涂层上并进行干燥, 从而制成涂层。按如上所述测定接触角并载于表 II。

表2

实例	实例6	实例7	实例8
pH 调节剂	磷酸	磷酸	磷酸
pH, 水乳液	2.2	2.2	2.2
底涂层	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
角 -0°	118	119	119
角 -40 ^d	116	111	110
角 -50°	110	106	102
角 -65 ^f	51	98	96

c、d、e、f 参见表I注释

比较实例 6~8 与对比例 4 可以看出, 当以二氧化硅、二氧化钛或二氧化锆作为底涂层时, 获得了优异的高温条件下耐久性。

实例 9~11

相对于 100 重量份碳氟硅烷而言, 将 30 重量份表面活性剂在采用普通搅拌技术进行搅拌的情况下溶解在水中, 并慢慢加入以水乳液总重量为基准 10 wt% 碳氟硅烷。碳氟硅烷的自缩合得到抑制, 其水解状态得到维持。在一边用 pH 计测定乳液 pH 值的同时, 一边加入氨。当获得表 III 规定的 pH 值时, 停止加入。进而, 加入硅酸酯 (Si (DEGM)), 使得硅化合物与碳氟硅烷的摩尔比等于 0.45, 然后对其搅拌 2~4 h, 结果获得一种水乳液。

如同实例 6~8 中公开的那样展布底涂层和含该乳液的涂层, 然后测定拒水角并载于表 III。

表3

实例	实例9	实例10	实例11
pH 调节剂	氨	氨	氨
pH, 水乳液	10.8	10.8	10.8
底涂层	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
角 -0°	118	118	118
角 -40 ^d	110	124	120
角 -50°	95	122	116
角 -65 ^f	56	119	110

c、d、e、f 参见表I注释

如表中所示, 实例 9~11 的涂层, 与不包含底涂层的对比例 2 相

比，具有好得多的高温条件下耐久性。

又如实例 2 所示和 9~11 所示，当硅酸酯的 PH 用氨调节，和二氧化钛作为底涂层时，耐热和拒水涂层的耐久性显著改善。