

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102216399 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 21

(21) 申请号 200980140852. 8

C08G 77/26 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 10. 07

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

08166758. 6 2008. 10. 16 EP

US 5442011 A, 1995. 08. 15, 说明书实施例 2, 4.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2011. 04. 15

EP 0738771 A1, 1996. 10. 23, 说明书实施例 1.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2009/063054 2009. 10. 07

US 6288256 B1, 2001. 09. 11, 说明书实施例 1-12.

(87) PCT 申请的公布数据

W02010/043529 EN 2010. 04. 22

W0 2007048745 A1, 2007. 05. 03, 说明书第 18 页实施例 1.

审查员 周为

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 R·察斯特劳 R·丹策布林克

P·C·霍普菲尔德 S·J·里德

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C09D 4/00 (2006. 01)

C04B 41/49 (2006. 01)

C09D 183/08 (2006. 01)

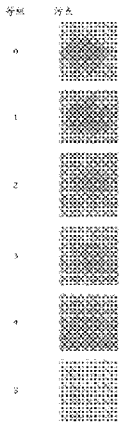
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

硅烷共混物

(57) 摘要

本发明涉及含至少两种氟硅烷和至少一种氨基硅烷的组合物,所述氟硅烷和所述氨基硅烷的缩合产物,和由其制备的表面防护剂。



1. 一种反应性组合物,它包括:

(a) 各自具有相同通式 I 的至少两种不同的氟硅烷: $R_{tf}-SiX_3$ (式 I),

其中 X 选自烷氧基、卤素基团、肟基、羧基、酚氧基和聚醚基团,和

R_{tf} 是通式 II 或 III 的直链、支链或环状残基:

$-Y-R_f$ (式 II), 或 $-Y-(SiR_1R_2O)_xSiR_1R_2-Y-R_f$ (式 III),

其中 Y 是选自 $-(CH_2)_n-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-Ph-$ 、 $-SO_2-$ 和 $-SO_2NH-$ 的二价有机部分, 其中 n 是整数 1-30, R_f 是 C2-C7 直链或支链的全氟亚烷基, 其中所述氟硅烷的区别在于 R_f 中的碳原子数相差至少 2, R_1 和 R_2 独立地选自单价有机残基, x 是整数 0-5, 和

(b) 至少一种通式 IV 的氨基硅烷: $R_a-SiR_3R_4R_5$ (式 IV),

其中 R_a 是含 1-7 个碳原子和至少一个伯、仲、叔或季氨基的直链、支链或环状烷基残基, R_3 和 R_4 独立地选自 $-R_a$ 、 $-OR_6$ 和 / 或 $-R_6$, 和

R_5 是 $-OR_6$, 和 R_6 是含 1-3 个碳原子的直链、支链或环状烷基残基。

2. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 组分 (b) 中所述的氨基为质子化的氨基。

3. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 两种不同的氟硅烷以其中具有较少碳原子的 R_f 基的氟硅烷与其中具有较多碳原子的 R_f 基的氟硅烷的重量比为 0.7-1.3 存在。

4. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 对于至少两种不同的硅烷来说, R_f 分别是 C4 和 C6 基。

5. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于, X 是:

选自 F、Br、Cl 和 I 的卤素基团,

烷氧基 OR_7 , 其中 R_7 是 C1-C22 直链或支链亚烷基,

肟基 $R_8R_9C=N-O$, 其中 R_8 和 R_9 独立地选自 C1-C30 直链或支链亚烷基, 其中 R_8 和 R_9 可以相同或不同,

羧基 $R_{10}CO_2$, 其中 R_{10} 是 C1-C30 直链或支链亚烷基,

酚氧基 $M-Ph-O-$, 其中 M 是氢或单价有机基团, 或

被 C1-C30 直链或支链亚烷基封端的选自含有一个或多个下述重复结构单元 $(CH_2CH_2O)_q$ 或 $(CH_3CHCH_2O)_q$ 的聚环氧烷的聚醚基团, 其中 q 是范围为 1-100 的数值。

6. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于, Y 是选自下述中的部分: $-(CH_2)_o-$, $-CO_2-$, $-(CH_2)_o-CO_2-$, $-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-O-(CH_2)_m$, $-(CH_2)_o-CONH-(CH_2)_m$, $-(CH_2)_o-Ph-(CH_2)_m$, $-(CH_2)_o-SO_2-(CH_2)_m$ 和 $-(CH_2)_o-SO_2NH-(CH_2)_m$, $-SO_2-O-$, $-SO_2NH-$, $-CH_2=CH-$, 和 $-CH_2=CH-(CH_2)_o-$, 其中 o 是范围为 1-30 的数值, m 是范围为 0-30 的数值。

7. 权利要求 6 的组合物, 其特征在于, 二价有机基团含有支链亚烷基。

8. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于, R_f 是:

(a) 选自 CF_3CF_2- , $CF_3(CF_2)_3-$, C_3F_7- , $(CF_3)_2CF-$, C_4F_9- , $C_5F_{11}-$, 或 $C_6F_{13}-$; 或

(b) 通式 V 的全氟化聚醚基团: $F-(CF_2)_r-(OC_3F_6)_s-(OC_2F_4)_t-(OCF_2)_u$ (式 V)

其中 r 是范围为 1-3 的整数, 和 s, t 和 u 独立地是范围为 0-200 的整数。

9. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于, R_1 或 R_2 独立地选自 C1-C30 直链或支链亚烷基, 含芳烃的基团, 含氮烷基的基团, 和含氟烷基的基团。

10. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于, X、 R_3 、 R_4 和 / 或 R_5 独立地选自烷氧基。

11. 权利要求 10 的组合物, 其特征在于, 所述烷氧基是乙氧基或甲氧基。

12. 权利要求 1 的组合物,其特征在于,式 I 中 R_f 基与式 IV 中存在的氨基的摩尔比为 2 : 1-6 : 1。

13. 权利要求 12 的组合物,其特征在于,式 I 中 R_f 基与式 IV 中存在的氨基的摩尔比为 2.5 : 1-4 : 1。

14. 权利要求 1 的组合物,其特征在于,它进一步包括符合下述通式的亲水性硅烷:
 $R_{11}R_{12}MeSi-Y-Z$ (式 VI)

其中 R_{11} 和 R_{12} 独立地选自 R_3 或 Me,和 Z 是极性单价有机基团。

15. 权利要求 1-13 任何一项的组合物,其特征在于,它包括 20-50wt% 的酸。

16. 权利要求 15 的组合物,其特征在于,它包括 30-40wt% 的酸。

17. 权利要求 1-14 任何一项的组合物,其特征在于,它是非水组合物。

18. 一种制备权利要求 1 的反应性组合物的方法,包括结合权利要求 1 中定义的氟硅烷与氨基硅烷,和接着酸处理。

19. 权利要求 18 的方法,其特征在于,所述氟硅烷和 / 或氨基硅烷以质子化形式反应。

20. 权利要求 18 或 19 的方法,在非水反应体系内。

21. 具有权利要求 1 中定义的通式 II 和 / 或 III 的残基的权利要求 1 中定义的通式 I 的氟硅烷和权利要求 1 中定义的通式 IV 的氨基硅烷的缩合产物,所述缩合产物通过催化促进处理所述氟硅烷与所述氨基硅烷的混合物而获得。

22. 权利要求 21 的缩合产物,其特征在于,所述缩合产物通过酸处理所述氟硅烷与所述氨基硅烷的混合物而获得。

23. 权利要求 21 或 22 的缩合产物,其特征在于,酸具有 3-7 的 pK_a 值。

24. 权利要求 23 的缩合产物,其特征在于,酸具有 4-5.5 的 pK_a 值。

25. 一种表面防护剂,它包括权利要求 1 的组合物和 / 或权利要求 21 的缩合产物,和进一步包括用于表面防护剂的常用添加剂。

26. 权利要求 25 的表面防护剂,其特征在于,它包括 0.5-5wt% 的选自硅酮 / 硅氧烷,丙烯酸类化合物,三聚氰胺衍生物和蜡的化合物或化合物的混合物。

硅烷共混物

[0001] 本发明涉及含至少两种不同的氟硅烷和氨基硅烷的组合物,所述氟硅烷和所述氨基硅烷的缩合产物,和由其制备的表面保护剂。

[0002] 硅烷在基底例如大理石、砂岩、混凝土、花岗岩、砂质灰岩、琉璃瓦、缸砖、扯裂面砌块或砖上作为防腐剂、防涂鸦剂和拒水剂用于建筑物防护。对于这些应用来说,处理产品需要优选是水性的且略微酸性。

[0003] 氟化硅烷在同时拒水和拒油方面显示出最好的性能。这种氟化硅烷迄今为止拥有数个缺点。首先,它们不容易与在 20°C 下介电常数大于 30 的溶剂形成稳定的溶液、乳液或分散液。第二,建筑物防护所使用的大多数氟化硅烷可释放全氟辛酸 (PFOA),发现全氟辛酸在动物和人类组织中持续存在且生物累积,并在肝脏中累积,其中在肝脏中它抑制谷胱甘肽过氧化物酶,一种对于甲状腺激素转化来说重要的含硒蛋白质,从而还引起癌症 (Occup Environ Med 60(10):722-9(2003); Int J Cancer 78(4):491-5(1998))。

[0004] US6054601A 公开了在含水介质中经历反应的长链全氟化硅烷和氨基硅烷的组合物。

[0005] EP0738771A1 公开了一种含水组合物,它包括长链全氟化硅烷和氨基硅烷。描述了含小于 90% 水的组合物具有货架不稳定性。

[0006] US5442011A 公开了在含水介质中经历反应的长链全氟化硅烷和氨基硅烷的组合物。

[0007] W02007/048745A1 公开了氟硅烷和氨基硅烷的混合物。

[0008] 因此,本发明的问题最终是提供稳定和无毒的表面防护剂,从而导致可在介电常数高的溶剂体系内递送的良好拒水和拒油性。

[0009] 在第一个实施方案中,通过包括下述物质(尤其由下述物质组成)的反应性组合物,解决本发明的问题:

[0010] (a) 各自具有相同通式 I 的至少两种不同的氟硅烷: $R_{tf}-SiX_3$ (式 I),

[0011] 其中 X 选自烷氧基、卤素基团、胍基、羧基、酚氧基 (phenoxide) 和聚醚基团,和

[0012] R_{tf} 是通式 II 或 III 的直链、支链或环状残基:

[0013] $-Y-R_f$ (式 II), 或 $-Y-(SiR_1R_2O)_xSiR_1R_2-Y-R_f$ (式 III),

[0014] 其中 Y 是选自 $-(CH_2)_n-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-Ph-$ 、 $-SO_2-$ 和 $-SO_2NH-$ 中的二价有机部分,其中 n 是整数 1-30, R_f 是 C2-C7 直链或支链的全氟亚烷基,其中所述氟硅烷的区别在于 R_f 中的碳原子数相差至少 2, R_1 和 R_2 独立地选自单价有机残基, x 是整数 0-5, 和

[0015] (b) 和至少一种通式 IV 的氨基硅烷: $R_a-SiR_3R_4R_5$ (式 IV),

[0016] 其中 R_a 是含 1-7 个碳原子和至少一个伯、仲、叔或季氨基,优选质子化的氨基的直链、支链或环状烷基残基, R_3 和 R_4 独立地选自 $-R_a$ 、 $-OR_6$ 和 / 或 $-R_6$, 和

[0017] R_5 是 $-OR_6$, 和 R_6 是含 1-3 个碳原子的直链、支链或环状烷基残基。

[0018] 在本发明中,质子化并不必然意味着在氮原子上的正电荷。它仅仅意味着至少一个氢原子与氮原子相连。

[0019] 有利地,两种不同的氟硅烷以其中具有较少碳原子的 R_f 基的氟硅烷与其中具有较

多碳原子的 R_f 基的氟硅烷之重量比为 0.7-1.3 存在。令人惊奇地发现,这种氟硅烷的混合物导致比预期好得多的疏水性和疏油性。

[0020] 直到当今已知,例如,其中 R_f 为 C_6F_{13} 的本发明的氟硅烷的功能比其中 R_f 为 C_4F_9 的本发明的氟硅烷好得多。然而,还已知具有偶数个碳原子的氟硅烷越昂贵,则碳链越长。就氟硅烷混合物的疏水和疏油性能来说,应当认为取决于不同硅烷的重量比,性能线性变化。

[0021] 令人惊奇地,本发明人已发现,例如,其中 R_f 为 C_6F_{13} 的本发明的氟硅烷和其中 R_f 为 C_4F_9 的本发明的氟硅烷的均匀混合物的功能与其中 R_f 为 C_6F_{13} 的本发明的氟硅烷几乎一样好,和比预期的这两种硅烷之间的性能水平的中值好得多。这些发现得到在“实施例”部分进行且报道的许多实验的证实。

[0022] 优选地, R_f 为直链全氟亚烷基,和对于至少两种不同的硅烷来说,分别独立地是 C_4 和 C_6 基。

[0023] 本发明的组合物优选是“非水”的。在本发明中,“非水”是指不添加额外的水。这不排除在起始材料内通常的痕量水,但排除添加水到反应体系中。本发明的权利要求涉及没有添加水的未稀释的组合物。这也不排除在随后的阶段中添加水。其优点是,与现有技术的组合物相比,重量较轻且比较容易处理,这是因为没有用水稀释的情况下,不可能获得这些已知组合物。另外,令人惊奇地发现,货架寿命在没有添加水的情况下好得多。

[0024] 优选地,组合物包括小于 1wt % 水,尤其是优选小于 0.1wt % 水。这是尤其是有利的,因为已发现,含水的组合物会导致几乎不可水解的缩合产物和表面防护剂。与 EP0738771A1 中的发现相比,令人惊奇地发现,与水和在氟化链内具有至少 8 个碳原子的氟硅烷的稳定溶液,例如 EP0738771A1 中的组合物相比,采用其中碳链长度小于 8 个碳原子的氟化烷基硅烷情况下,本发明的非水组合物显示出高的稳定性和货架寿命,这是因为其水含量低所致。

[0025] R_5 和 R_6 优选相同或不同。这些基团的实例是 C1-C30 直链或支链亚烷基,含芳烃的基团,含氨基的基团,和含氟烷基的基团。

[0026] 有利地, X 是选自 F、Br、Cl 和 I 中的卤素,烷氧基 OR_7 (其中 R_7 是 C1-C22 直链或支链亚烷基),肟基 $R_8R_9C=N-O$ (其中 R_8 和 R_9 独立地选自 C1-C30 直链或支链亚烷基,其中 R_8 和 R_9 可以相同或不同),羧基 $R_{10}CO_2$ (其中 R_{10} 是 C1-C30 直链或支链亚烷基,) 酚氧基 $M-Ph-O-$ (其中 M 是氢或单价有机基团),或被 C1-C30 直链或支链亚烷基封端的选自含有一个或多个下述重复结构单元 $(CH_2CH_2O)_q$ 或 $(CH_3CHCH_2O)_q$ 的聚环氧烷的聚醚基团 (其中 q 是范围为 1-100 的数值)。

[0027] 优选地, Y 是选自下述中的部分: $-(CH_2)_o-$, $-CO_2-$, $-(CH_2)_o-CO_2-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-O-(CH_2)_m$, $-(CH_2)_o-CONH-(CH_2)_m$, $-(CH_2)_o-Ph-(CH_2)_m$, $-(CH_2)_o-SO_2-(CH_2)_m$ 和 $-(CH_2)_o-SO_2NH-(CH_2)_m$, $-SO_2-O-$, $-SO_2NH-$, $-CH_2=CH-$, 和 $-CH_2=CH-(CH_2)_o-$, 其中 o 是范围为 1-30 的数值, m 是范围为 0-30 的数值,尤其是其中二价有机基团也可含有支链亚烷基。

[0028] $Y-R_f$ 可优选包括起始烯烃的单元,和优选为选自下述中的残基:

[0029] $(CH_2)_2R_f$, $CH_2=CH-R_f$,

[0030] $(CH_2)_6R_f$, $CH_2=CH(CH_2)_4R_f$,

[0031] $(CH_2)_3O(CH_2)_2R_f$, $CH_2=CHCH_2O(CH_2)_2R_f$,

[0032] $(CH_2)_{10}CO_2(CH_2)_2R_f$, $CH_2=CH(CH_2)_8CO_2(CH_2)_2R_f$,

[0033] $(\text{CH}_2)\text{NHCOR}_f$, 和 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{NHCOR}_f$ 。

[0034] R_f 是 C2-C7 直链或支链全氟亚烷基, 尤其是选自 CF_3CF_2- , $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3-$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$, C_4F_9- 或 $\text{C}_6\text{F}_{13}-$ 。优选地, R_f 包括 3-7 个碳原子。

[0035] 若对于每一氟硅烷来说, R_f 分别包括 4 和 6 个碳原子, 则本发明尤其是有利的, 这是因为所得表面防护剂一定不会释放 PFOA, 和因为发现拒油性在这一范围内最好。

[0036] 优选地, 在组合物中, 式 I 中的 R_f 基与式 IV 中的氨基的摩尔比范围为 2 : 1-6 : 1, 尤其是范围为 2.5 : 1-4 : 1。发现在这一摩尔比情况下, 在具有 20℃ 下测量的介电常数为至少 30 的溶剂的溶液内, 这一比值尤其是稳定。

[0037] R_a 有利地包括与所述氟硅烷的最长残基至少一样多的碳原子, 这是因为已发现得到最稳定的溶液、乳液或分散液。

[0038] 优选地, 最多一个, 尤其是没有残基 X 是 R_f 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-R_f$, 和 / 或最多一个, 尤其是 R_3 、 R_4 和 R_5 无一不是 R_a , 因为可实现处理过的表面材料的高疏水性以及处理溶液、乳液或分散液的良好稳定性。

[0039] 所述氟硅烷在组合物内的存在量有利地可以在 40-75wt% 范围内, 和所述氨基硅烷在组合物内的存在量有利地可以在 10-30wt% 范围内。

[0040] 优选地, 本发明的组合物包括范围为 1-90wt% 的至少一种酸, 甚至更优选的范围为 20-50wt%, 最优选的范围为 30-40wt%。

[0041] 本发明的组合物可包括含单一溶剂或溶剂混合物的额外的溶剂体系, 其中溶剂体系在 20℃ 下测量的介电常数为至少 30。尤其是有利的是选自醇, 丙酮, 水, 醚或 N- 甲基甲酰胺中的溶剂或溶剂混合物。所述溶剂体系在组合物内的存在量优选可以是在 4-20wt% 范围内。

[0042] X、 R_3 、 R_4 和 / 或 R_5 优选是烷氧基, 尤其是乙氧基或甲氧基, 因为所得缩合产物因所述氟硅烷与所述氨基硅烷之间较好的交联导致显示出较高的稳定性。

[0043] 所述氨基优选是端基, 在此情况下, 该残基不是环状的, 即氨基连接到伯碳原子上且仅仅一个键键合到另一碳原子上。氨基可优选是 $-\text{NH}_2$ 或者尤其是被一个或两个 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 苯基或环己基取代。优选地, 氨基与直链烷基链相连。这些特征导致尤其是稳定的溶液、乳液或分散液。

[0044] 本发明的所述氨基硅烷优选在整个分子内包括 4-17 个碳原子, 1-4 个氮原子, 2-5 个氧原子, 和 13-37 个氢原子。其沸点范围优选为 100-280℃, 而其分子量范围优选为 170-270g/mol。其闪点范围优选为 70-120℃。这种氨基硅烷是有利的, 因为它在正常的处理过程中没有产生火灾的危险, 且与此同时和氟硅烷结合导致所得涂层最佳的疏水性。

[0045] 在进一步的实施方案中, 通过结合氟硅烷和氨基硅烷 (其中各自根据本发明的组合物), 接着酸处理, 制备反应性组合物的方法, 来解决本发明的问题。质子化的反应时间范围优选为 1-20 分钟, 甚至更优选的范围为 5-15 分钟。反应温度范围优选为 40-80℃, 甚至更优选的范围为 60-75℃。

[0046] 在进一步的实施方案中, 通过具有通式 II 和 / 或 III 定义的残基的通式 I 的氟硅烷和通式 IV 的氨基硅烷的缩合产物 (母炼胶), 来解决本发明的问题, 其中所述缩合产物可通过催化促进处理所述氟硅烷和所述氨基硅烷的混合物, 尤其是通过酸处理来获得。

[0047] 优选地, 缩合产物是非水的。优选地, 缩合产物仅仅存在于含小于 1wt% 水, 尤其是

优选小于 0.1wt% 水的化学体系内。令人惊奇地,已发现,仅仅非水反应产物是在随后的阶段中可水解的(例如作为表面防护剂的一部分)。此外,已发现与在含水体系内生产的缩合产物相比,这种反应产物稳定得多(货架寿命)。

[0048] 优选地,所述缩合产物清澈,且显示出最多 10% 的雾度值。可根据 ASTM D 1003,使用例如在小玻璃管内,10mm 厚度的溶液样品,测量雾度。

[0049] 尤其是有利的是,在进一步的亲水硅烷存在下,一种或多种氟硅烷经历缩合反应。同样尤其是有利的是,在没有额外的水存在下,即非水体系中,一种或多种氟硅烷经历缩合反应。优选地,这种亲水硅烷是介电常数为至少 5 的极性材料。优选地,这一硅烷也可包括单价有机基团 Z,例如环氧基。氟硅烷与亲水硅烷的摩尔比范围优选为 20-1。亲水硅烷符合下述通式:

[0050] $R_{11}R_{12}MeSi-Y-Z$ (式 VI)

[0051] 其中 R_{11} 和 R_{12} 独立地选自 R_3 或 Me,和 Z 是极性单价有机基团。

[0052] 本发明的所述缩合产物对化学环境显示出高的稳定性,这是因为氟硅烷和氨基硅烷彼此交联,和与此同时导致高度稳定的溶液、乳液或分散液,同时仍然提供用这种缩合产物处理的高度疏水和疏油的表面材料。

[0053] 优选地,所使用的酸显示出范围为 3-7 的 pK_a 值,尤其是范围为 3.5-5.5。若 pK_a 值太低,则交联程度太高,形成太大粒度的不溶或不可分散的颗粒。若 pK_a 值太高,则交联程度不足以形成稳定溶液、乳液和分散液。

[0054] 酸是路易斯酸或布朗斯台德酸,其优选选自硼酸、乙酰乙酸、柠檬酸、巴豆酸、甲酸、富马酸、甘油酸、羟基乙酸、乳酸、苹果酸、酒石酸和 / 或乙酸。

[0055] 缩合产物的形状优选为颗粒,尤其是中值粒度范围为 1-1000 纳米,尤其是范围为 5-100 纳米的颗粒。缩合产物的单分散性范围优选为 1-15nm。在粒度太大的情况下,至待涂布的基底内的渗透变得糟糕。此外,含有这种大于优选颗粒的例如表面防护剂形式的分散体的稳定性受到影响。

[0056] 缩合产物优选存在于溶剂体系内。这一溶剂体系优选显示出范围为 4-5 的 pH。优选通过添加路易斯酸或布朗斯台德酸来实现这一 pH。

[0057] 在进一步的实施方案中,通过获得本发明的缩合产物的方法来解决本发明的问題,其特征在于,它至少包括添加酸到本发明组合物中的步骤。

[0058] 优选地,这一方法是非水方法,即其中没有添加额外水的方法。

[0059] 优选地,待添加的酸与本发明组合物的重量比在 1 : 1-1 : 4 范围内,尤其是在 1 : 1.5-1 : 2.5 范围内。鉴于交联反应放热,因此在添加酸之中或之前,优选不提供额外的热量,以防止也存在于组合物内的敏感成分劣化。

[0060] 在进一步的实施方案中,通过制备其中具有式 II 和 / 或 III 定义的残基的本发明式 I 的氟硅烷的方法来解决本发明的问題,其特征在于,氢化硅烷化不饱和 C-C 或 C=O 键,接着在氢化硅烷化之后烷氧化取代与硅原子相连的残基的步骤。

[0061] 在进一步的实施方案中,通过含本发明所述组合物的表面防护剂和 / 或进一步含用于表面防护剂的常用添加剂的本发明的缩合产物,解决本发明的问題。

[0062] 首次提供含适合于高度极性溶剂体系的氟硅烷的表面防护剂。

[0063] 优选地,本发明的表面防护剂包括范围为 20-40wt% 的活性组分。活性组分优选是

本发明的缩合产物。

[0064] 本发明的所述表面防护剂可优选包括溶剂或溶剂的混合物,其中溶剂或溶剂的混合物在 20℃下测量的介电常数为至少 30。尤其是有利的是选自醇,丙酮,水,醚或 N-甲基甲酰胺中的溶剂或溶剂混合物。已发现这种高介电常数的溶剂体系吸附并渗透到极性最大的表面材料例如混凝土或石灰石中。优选地,这一溶剂或溶剂混合物在表面防护剂内的存在量在 60-80wt%范围内。

[0065] 对于这一目的来说,本发明的表面防护剂优选包括最多 5wt%在 20℃下测量的介电常数最多 29 的溶剂,和与此同时包括至少 10wt%,尤其是至少 90wt%在 20℃下测量的介电常数至少 30 的溶剂。

[0066] 所述表面防护剂优选包括 0.1-10wt%已知添加剂,例如选自硅酮/硅氧烷,丙烯酸类化合物,三聚氰胺衍生物,和蜡的化合物或化合物的混合物,以更好地粘附到表面材料上并改进浸渍的表面材料的疏水性和疏油性。

[0067] 优选地,本发明的表面防护剂显示出范围为 3-6.5 的 pH 值范围,以具有与基底例如砂石、石灰石或混凝土最好的相容性和在其上最好的效率。

[0068] 若添加剂选自丙烯酸类,蜡,硅酮,增量剂和聚氨酯,则本发明是尤其是有利的。优选地,添加剂的存在量为 0.5-5wt%,以改进总体性能。

[0069] 对于浸渍的表面材料最好的疏水性和疏油性且与此同时以稳定的溶液、乳液或分散液形式提供表面防护剂来说,所述表面防护剂优选包括组合物的稀释的溶液、乳液或分散液,和/或本发明的缩合产物。优选地,所述表面防护剂包括用量为 0.1-15,优选 1-7wt%的本发明的氟化合物,亦即所述氟硅烷或母炼胶或组合物或缩合产物。

[0070] 在本发明中,稳定的溶液、乳液或分散液是指在室温和正常的压力下储存 7 天,优选 5 周(货架寿命)过程中,没有显示出显著沉淀或相分离的溶液、乳液或分散液。

[0071] 在进一步的实施方案中,通过获得本发明的表面防护剂的方法来解决本发明的问题,所述方法至少包括混合所述组合物或缩合产物与在 20℃下测量的介电常数为至少 30 的溶剂体系和额外的添加剂的步骤。

[0072] 在最后的实施方案中,通过用本发明的所述表面防护剂处理的表面材料,来解决本发明的问题。

[0073] 所述表面材料优选选自天然石头、大理石、砂石、混凝土、砂砾、砂质灰岩、琉璃瓦、缸砖、扯裂面砌块或砖。

[0074] 本发明的组合物可在天然或人工石头上,在装饰性元件例如墙壁上,在家庭用具上,在纺织品材料例如织造、非织造材料或地毯上,在皮革上,在塑料上,在玻璃上,在金属上(例如作为脱模涂层),在陶瓷上,在木材上或在纸张上用作涂层(例如具有防油脂、食品释放、容易清洁、防污、拒油或拒水效果)。本发明的表面防护剂尤其是可用作建筑防护剂。

[0075] 使用接触角测量评价处理过的表面材料的疏油性和疏水性。在处理过的表面材料上亚麻子油对空气的接触角为至少 50°,而在处理过的表面材料上水对空气的接触角为至少 100°。可在室温和常压下,使用体积为 0.5ml 的液滴的停滴法,使用 DSA 100 (Krüss GmbH),测量接触角。

实施例

[0076] 缩写：

[0077] FTS = 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛基三乙氧基硅烷 ($R_f = C_6F_{13}$)

[0078] 3958 = 九氟己基 -1,1,2,2-H- 三甲氧基硅烷 ($R_f = C_4F_9$)

[0079] AMMO = 3- 氨丙基三甲氧基硅烷

[0080] HAC = 乙酸 (100% (冰醋酸))

[0081] B2858 = 七氟异己基 -1,1,2,2,3,3-H- 三甲氧基硅烷

[0082] FPM938 = 含有 48wt% 3958, 16wt% AMMO 和 36wt% HAC

[0083] BPS939 = 含有 48wt% FTS, 16wt% AMMO 和 36wt% HAC

[0084] 比较 FPM938, BPS939 及其混合物的 10 种不同批料的疏水和疏油性能。

[0085] 作为一般的指导原则, 批料或多或少地由下述组成：

[0086] 94.9g 软化水, 2.5g 氟硅烷, 1.3g Perlite 和 1.3g Plextol。

[0087] Perlite 获自各种卖主, 且为火山玻璃。

[0088] Plextol 是热塑性丙烯酸类聚合物的含水悬浮液。

[0089] 下表示出了不同批料的硅烷的组成。

[0090] BPS939- 批料：

[0091] 共混物批料：

[0092]

批料编号	m(水)	m(BPS 939)	m(Perlite)	m(Plextol)
001	94.92g	2.50g	1.40g	1.35g
002	94.95g	2.60g	1.36g	1.40g
003	95.02g	2.54g	1.30g	1.38g
004	94.90g	2.57g	1.35g	1.40g
005	94.89g	2.62g	1.30g	1.32g
006	94.90g	2.51g	1.31g	1.28g
007	94.96g	2.50g	1.31g	1.39g
008	94.96g	2.48g	1.39g	1.33g
009	94.92g	2.47g	1.30g	1.42g
010	94.91g	2.60g	1.30g	1.36g

[0093] FPM338 批料

[0094]

原料编号	m(VE-Wasser)	m(FPM 938)	m(Perlite)	m(Plextol)
011	94.96g	2.50g	1.28g	1.30g
012	94.90g	2.45g	1.27g	1.40g
013	94.91g	2.51g	1.29g	1.43g
014	94.90g	2.60g	1.32g	1.28g
015	94.95g	2.58g	1.30g	1.25g
016	94.99g	2.48g	1.31g	1.25g
017	94.93g	2.46g	1.35g	1.39g
018	94.95g	2.55g	1.29g	1.33g
019	95.01g	2.48g	1.30g	1.28g
020	94.97g	2.43g	1.29g	1.30g

[0095] 共混物批料：

[0096]

批料编号	m(水)	m(BPS 939/FPM 938)	m(Perlite)	m(Plextol)
021	94.91g	1.32g/1.30g	1.35g	1.37g
022	95.00g	1.25g/1.23g	1.35g	1.37g
023	94.87g	1.21g/1.30g	1.25g	1.25g
024	94.89g	1.23g/1.26g	1.33g	1.30g
025	94.90g	1.30g/1.25g	1.39g	1.32g
026	94.92g	1.21g/1.30g	1.27g	1.25g
027	94.94g	1.27g/1.25g	1.31g	1.28g
028	94.95g	1.32g/1.30g	1.32g	1.41g
029	94.94g	1.22g/1.28g	1.26g	1.30g
030	94.96g	1.29g/1.24g	1.35g	1.35g

[0097] 对于砂质灰岩砖的涂层来说,这些首先刷擦。在砖上确定 8cm×11cm 的三个均匀

隔开的区域。在每一砖上,涂布批料 BPS339,批料 FPM 338 和共混物的批料。对于每一批料来说,用相同的批料涂布两块砖。在砖上两次涂布每一批料。在第一次期间,使用油漆刷,涂布 4.2g-7.2g 的用量。在第二次中,在约 5 分钟之后,用油漆刷,在砖上涂布 0.9g-3.0g 的用量。

[0098] 下表阐述了实验。“编号”栏表示对于每一批料来说的两块不同的砖。下述栏总是包含表示在第一和第二次期间涂布的批料的重量两种不同的重量。

[0099]

批料	编号	m(BPS 339)	m(FPM 338)	m(共混物)
001, 011, 021	1	5.42g/1.16g	4.33g/0.91g	4.38g/0.91g
	2	6.48g/1.08g	4.88g/1.13g	5.20g/1.84g
002, 012, 022	1	7.18g/0.93g	6.29g/0.98g	5.87g/0.90g
	2	6.73g/1.68g	5.44g/1.18g	6.07g/1.38g
003, 013, 023	1	6.40g/1.28g	5.53g/0.95g	6.32g/0.90g
	2	6.28g/1.20g	6.18g/1.01g	4.88g/1.12g
004, 014, 024	1	6.12g/0.93g	5.64g/0.91g	5.17g/0.91g
	2	6.47g/1.11g	5.34g/0.98g	6.84g/0.93g
005, 015, 025	1	5.60g/1.12g	5.08g/1.24g	5.39g/1.38g
	2	6.35g/1.20g	4.65g/1.65g	5.36g/1.20g
006, 016, 026	1	6.75g/0.95g	5.39g/0.90g	6.18g/1.04g
	2	5.58g/1.99g	4.85g/1.39g	5.70g/1.75g
007, 017, 027	1	6.67g/1.15g	6.03g/1.08g	6.07g/0.98g
	2	6.66g/1.92g	5.80g/1.10g	5.56g/1.05g
008, 018, 028	1	5.65g/0.90g	5.32g/0.90g	5.51g/0.99g
	2	7.05g/1.64g	6.18g/1.20g	6.35g/1.08g
009, 019, 029	1	6.88g/0.92g	4.64g/0.96g	5.82g/0.92g
	2	7.18g/1.02g	5.37g/1.60g	5.41g/0.96g
010, 020, 030	1	4.57g/0.91g	4.23g/0.90g	4.31g/1.16g
	2	4.66g/1.36g	4.83g/1.23g	4.34g/1.44g

[0100] 在室温下储存 24 小时之后,进行性能试验。

[0101] 将三滴水和三滴向日葵油置于每一块砖上的三个区域的每一个上。在 5 分钟之后,通过用布或纸巾吸收液滴,除去液滴。按照下述方式评定每一液滴的残留物:

[0102] 0 具有冠状(corona)、外观潮湿的可视污点

[0103] 1 几乎不具有冠状,外观潮湿的可视污点

[0104] 2 可视污点,没有冠状

[0105] 3 砖部分变色

[0106] 4 几乎没有变色

[0107] 5 没有可视的污点

[0108] 图 1 示出了对于不同等级来说的污点实例。

[0109] 计算对于每一污点来说的评定等级之和。三滴是指对于水来说 15 个可实现的点的最大值,和对于向日葵来说 15 个可实现的点的最大值。对于每一批料来说,总的分值是水 and 油的等级之和。

[0110] 以下是所有批料的结果的表格。“编号”栏表示砖。在表格的每一个下述单元内的三个数值代表对于每一液滴来说的评定等级。

[0111]

批料	编号	BPS339		FPM 338		共混物	
		水	油	水	油	水	油
		1/2/3	1/2/3	1/2/3	1/2/3	1/2/3	1/2/3
001, 011, 021	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
002, 012, 022	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4/4/4	5/5/5	5/5/5
	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
003, 013, 023	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
004, 014, 024	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
005, 015, 025	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4/4/4	5/5/5	5/5/5
	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/4	5/5/5	5/5/5
006, 016, 026	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4/5/4	5/5/5	4/5/4
	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4/4	5/5/5	4/5/5
007, 017, 027	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4/4/4	5/5/5	5/5/5
	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
008, 018, 028	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4/5	5/5/5	5/5/5
	2	5/5/5	5/4/5	5/5/5	3/3/3	5/5/5	5/4/4
009, 019, 029	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
	2	5/5/5	4/5/5	5/5/5	5/5/4	5/5/5	5/4/5
010, 020, 030	1	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
	2	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5

[0112] 下表示出了对于每一批料来说的最终分值：

[0113]

批料	编号	总分值		
		BPS 339	FPM 338	共混物
001, 011, 021	1	30	30	30
	2	30	30	30
002, 012, 022	1	30	27	30
	2	30	30	30
003, 013, 023	1	30	30	30
	2	30	30	30
004, 014, 024	1	30	30	30
	2	30	30	30
005, 015, 025	1	30	27	30
	2	30	29	30
006, 016, 026	1	30	28	28
	2	30	28	29
007, 017, 027	1	30	27	30
	2	30	30	30
008, 018, 028	1	30	29	30
	2	29	24	28
009, 019, 029	1	30	30	30
	2	29	29	29
010, 020, 030	1	30	30	30
	2	30	30	30

[0114] 根据该表可看出,该共混物的功能可再现地与 BPS 339 本身几乎一样好,且比两种不同硅烷的大致 1 : 1 混合物所预期的好得多。

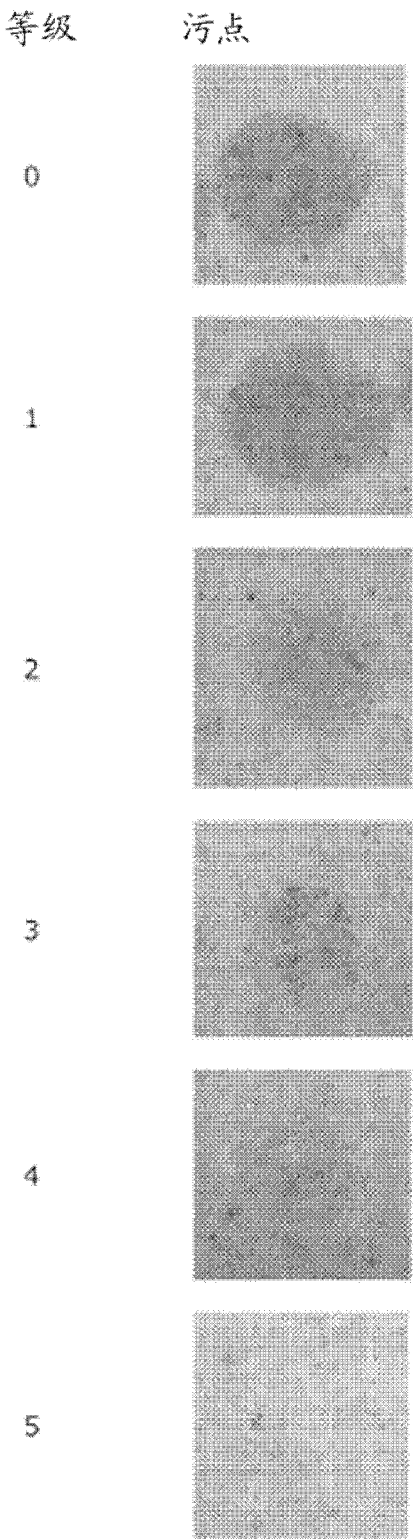


图 (1/1)