



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102387985 B

(45)授权公告日 2017.05.17

(21)申请号 201080016089.0

(22)申请日 2010.02.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102387985 A

(43)申请公布日 2012.03.21

(30)优先权数据
61/149160 2009.02.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.10.10

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2010/022811 2010.02.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02010/088643 EN 2010.08.05

(73)专利权人 英威达技术有限公司
地址 瑞士圣加仑

(72)发明人 I.K.艾弗森 M.A.鲁达

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 范赤 林毅斌

(51)Int.Cl.
B82B 3/00(2006.01)

(56)对比文件
US 5801092 A,1998.09.01,
US 5801092 A,1998.09.01,
WO 2008/119751 A1,2008.10.09,
US 2006/0147705 A1,2006.07.06,
US 6291022 B1,2001.09.18,

审查员 王珏

权利要求书3页 说明书10页

(54)发明名称

表面改性的纳米粒子的组合物

(57)摘要

公开了一种组合物,其包含氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的水分散体,其中该纳米粒子包含选自二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物的至少一员,且其中该氟烷基甲硅烷基是:(F(CF₂)_nCH₂CH₂)_mSi(O⁻)_p,其中n是2、3或4,p是1、2或3,且m是(4-p)。还公开了制造氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的水分散体和用氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的水分散体处理基底的方法。还公开了包含氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的制品和基底。

1. 能够赋予基底抗污和抗油性的组合物,其包含氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的水分散体,其中该纳米粒子包含选自二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物的至少一员,其中所述合成粘土选自蒙脱土,锂蒙脱石,皂石,绿脱石,贝得石及它们的组合,且其中该氟烷基甲硅烷基是:



其中n是2、3或4,

其中p是1、2或3,且

其中m是(4-p)。

2. 权利要求1的组合物,其中n是4。

3. 权利要求1的组合物,其中p是3且m是1。

4. 权利要求1的组合物,其中该氟烷基甲硅烷基共价键合到纳米粒子表面上。

5. 权利要求1的组合物,其中该氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子以总组合物的0.01重量%至50重量%的浓度存在。

6. 权利要求1的组合物,其中该氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子以总组合物的1重量%至40重量%的浓度存在。

7. 权利要求1的组合物,其中该氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子以总组合物的1重量%至8重量%的浓度存在。

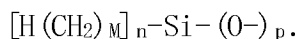
8. 权利要求1-7中任一项的组合物,进一步包含氟化树脂乳液。

9. 权利要求1-7中任一项的组合物,进一步包含无氟的烷基化无机纳米粒子。

10. 权利要求1-7中任一项的组合物,进一步包含选自润湿剂、抗污剂、含氟树脂、表面活性剂及其混合物的至少一员。

11. 权利要求1-7中任一项的组合物,进一步包含防沾污剂。

12. 权利要求1-7中任一项的组合物,进一步包含键合到纳米粒子表面上的具有下式的组分部分:



其中M是1至12的整数,

其中p是1、2或3,且

其中n是4-p。

13. 制造疏水和抗污的改性基底的方法,包括:

(i) 施加氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的水分散体,其中该水分散体不含任何挥发性有机溶剂,且其中所述纳米粒子包含选自二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物的至少一员;且其中所述氟烷基甲硅烷基是:($(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(O-)_p$,

其中n是2、3或4,

其中p是1、2或3,且

其中m是(4-p);和

(ii) 干燥该基底,

其中n是4,p是3,m是1,且合成粘土是锂蒙脱石粘土。

14. 权利要求13的方法,其中该氟烷基甲硅烷基部分共价键合到纳米粒子表面上。

15. 权利要求13的方法,其中以水分散体的0.01重量%至50重量%的浓度形成该氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子。

16. 权利要求13的方法,其中以水分散体的1重量%至40重量%的浓度形成该氟烷基硅烷表面改性的纳米粒子。

17. 权利要求13的方法,其中以水分散体的1重量%至8重量%的浓度形成该氟烷基硅烷表面改性的纳米粒子。

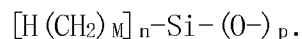
18. 权利要求13的方法,其中所述水分散体进一步包含氟化树脂乳液。

19. 权利要求13的方法,其中所述水分散体进一步包含无氟的烷基化无机纳米粒子。

20. 权利要求13的方法,其中所述水分散体进一步包含选自润湿剂、抗污剂、含氟树脂、表面活性剂及其混合物的至少一员。

21. 权利要求13的方法,其中所述水分散体进一步包含防沾污剂。

22. 权利要求13的方法,其中所述水分散体进一步包含键合到纳米粒子表面上的具有下式的组分部分:



其中M是1至12的整数,

其中p是1、2或3,且

其中n是4-p。

23. 权利要求13的方法,其中所述基底选自合成纤维、天然纤维、石头、陶瓷、玻璃、塑料和复合材料。

24. 使用权利要求13所述的方法制造的改性基底,其包含:

在所述基底的至少一个表面上的氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子,其中该纳米粒子包含选自二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物的至少一员,且其中该氟烷基甲硅烷基是:



其中n是2、3或4,

其中p是1、2或3,且

其中m是(4-p)。

25. 权利要求24的改性基底,其中所述基底选自合成纤维、天然纤维、石头、陶瓷、玻璃、塑料和复合材料。

26. 权利要求24的改性基底,其中n是4。

27. 权利要求24的改性基底,其中p是3且m是1。

28. 权利要求27的改性基底,其中该合成粘土是锂蒙脱石粘土。

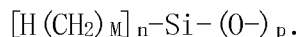
29. 权利要求27的改性基底,其中该氟烷基甲硅烷基共价键合到纳米粒子表面上。

30. 权利要求24或25的改性基底,其中该基底包含平均直径为100至100,000纳米的孔隙。

31. 权利要求24或25的改性基底,其中该氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子在基底上形成至少一个层状结构,其中该层状结构具有10,000纳米或更小的厚度,和100,000纳米或更大的宽度和长度。

32. 权利要求24的改性基底,其中该基底进一步包含键合到纳米粒子表面上的具有下

式的组分部分：



其中M是1至12的整数，

其中p是1、2或3，且

其中n是4-p；此外其中所述纳米粒子包含选自二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物的至少一员。

33. 由权利要求24或32的改性基底制成的制品。

34. 权利要求33的制品，其中该制品是织物或纸。

35. 权利要求34的制品，其中该制品是织物，此外其中所述纳米粒子包含选自二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物的至少一员。

36. 权利要求33的制品，其中该制品是地毯。

37. 权利要求36的制品，其中所述纳米粒子包含选自二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物的至少一员。

38. 权利要求35或37的制品，其中外表面上氟的总浓度为10 ppm至500 ppm w/w。

39. 权利要求35或37的制品，其中外表面上氟的总浓度为50 ppm至300 ppm w/w。

40. 权利要求35或37的制品，其中该氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子以该制品的0.01重量%至2.0重量%存在。

41. 权利要求35或37的制品，其中该氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子以该制品的0.1重量%至1.0重量%存在。

42. 权利要求35或37的制品，其中元素氟以该制品的0.0001重量%至0.10重量%存在。

43. 权利要求35或37的制品，其中元素氟以该制品的0.0001重量%至0.010重量%存在。

44. 权利要求35或37的制品，其中该氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子以0.01至3克/平方米制品表面积存在。

45. 权利要求35或37的制品，其中该氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子以0.1至2克/平方米制品表面积存在。

表面改性的纳米粒子的组合物

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2009年2月2日提交的美国临时申请No. 61/149160的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及有效处理软和硬基底以赋予有用的性质,包括拒水和拒油性的表面改性的纳米粒子的组合物。本发明还涉及表面改性的纳米粒子的水分散体、制造该组合物的方法和由该组合物制成的制品。

背景技术

[0004] 许多不同组合物已在不同成功程度上用于处理表面、织物和纤维以赋予改进的抗污垢沉积性和表现出拒水和拒油性。但是,现在尽可能避免包含有可能被转移给消费者的挥发性有机化合物的那些,尤其是在地毯制造中。过量表面活性剂也是不合意的,因为被处理过的基底如地毯留住会造成提高的污垢亲合力。

[0005] 如美国专利No. 3,329,661中所公开,含氟树脂乳液已用于制造具有拒水性的低沾污软表面。但是,这些材料昂贵并且是环境持久性的。因此需要减少此类化合物的总体使用,同时保持它们提供的非常有价值的抗污性和拒水性。不幸地,所有常规备选组合物都表现出未解决的问题。

[0006] 全文经此引用并入本文的授予Knowlton的美国专利No. 6,225,403公开了由含氟树脂与有机硅氧烷共聚物的溶胶分散体的共混物构成的织物表面处理组合物的用途。这种共混物能够降低获得可接受的拒污性的含氟化学品在软表面上的添加量。但是,仍然需要显著浓度的含氟化学品以实现所需的抗污和疏水作用并且会不利地影响处理过的制品的表观柔软度。

[0007] 比硅氧烷更疏水的材料的生产通常涉及氟化烃、有机溶剂和表面活性剂;在这种类型的材料,如氟烷基改性的二氧化硅粒子的制造和稳定化中存在溶剂,如乙醇、甲醇、异丙醇、氯仿和丙酮作为主要组分。美国专利5,801,092和6,045,962公开了这种合成和分散体的典型实例。溶剂去除倾向于使这种分散体失稳定,以致粒子沉淀或附聚,一旦聚集,极难有效分散它们。因此,上述公开中描述的方法不适合在没有不合意地高浓度的挥发性有机溶剂或表面活性剂的情况下制造粒子的稳定水分散体。

[0008] 授予Sugiyama的美国专利申请2005/0227077公开了制造适合于模制材料用途的用交联含氟聚合物涂布的纳米粒子的方法,包括下列连续步骤:在含氟表面活性剂和水存在下制造氟烷基硅烷改性的二氧化硅,接着添加不饱和含氟聚合物单体并聚合成含氟聚合物涂布的粒子。Sugiyama教导需要相当大浓度的表面活性剂,以在氟烷基化之前分散无机粒子和将含氟聚合物单体引导到二氧化硅粒子表面上。含氟表面活性剂是优选的,高于反应物无机粒子重量的10-20%的浓度被认为有效。不幸地,如上所述,与含氟表面活性剂有关的高成本和环境问题使Sugiyama教导的方法不适用于制造工艺,如地毯织物处理。

[0009] 美国专利7,037,591 (Henze等人)和美国专利申请20060292345公开了利用溶胶-

凝胶法的制造分散疏水硅质纳米粒子的另一方法,其中将硅酸盐溶胶-凝胶前体和氟烷基硅烷(FAS)试剂混合并共缩聚以制造粒子。当涉及大量材料时,这种方法不有利,因为许多昂贵的氟烷基并入粒子结构中而非存在于纳米粒子表面上——它们在此可产生有效作用。

[0010] 此外,该溶胶-凝胶共缩聚合成途径仍采用具有如上所述的相同有害作用的有机溶剂。

发明内容

[0011] 因此,需要用于处理软和硬基底以赋予柔软性和/或疏水性,包括抗污和抗油性的改进的组合物。为此,需要改进的表面改性的氟烷基化纳米粒子,其中使氟烷基存在于纳米粒子的表面以产生有用的疏水作用且其中表面活性剂和挥发性有机溶剂都基本不存在于要施加到基底上的该组合物中。

[0012] 根据所公开的组合物的一个方面,现在已经发现,通过在水性介质中与液体氟烷基硅烷(FAS)试剂的双相反应,可以制造包含已表面改性的无机纳米粒子的某些新型组合物。所公开的组合物水分散体是单相的、任选透明和稳定的,没有显著聚集或沉淀且几乎或完全没有附加的溶剂或表面活性剂。该组合物包含:氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的水分散体,其中该纳米粒子包含选自二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物的至少一员,且其中该氟烷基甲硅烷基是: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(O^-)_p$,其中n是2、3或4,p是1、2或3,且m是(4-p)。该组合物还可进一步包含键合到纳米粒子表面上的具有式: $[H(CH_2)_M]_n-Si-(O^-)_p$ 的附加组分部分,其中M是1至12的整数,p是1、2或3,且n是4-p。该附加组分可以是甲基甲硅烷基。还公开了包含氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的制品。该制品可包括织物、地毯或纸。该制品表现出改进的抗污垢沉积性以及拒水和拒油性。

[0013] 根据另一方面,公开了制造烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的水分散体的方法。该方法包括:(i)制造选自二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物的至少一员的水分散体;(ii)将水不混溶性氟烷基硅烷试剂添加到该水分散体中以形成非均相混合物,其中该氟烷基硅烷试剂是: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(O-R)_p$,其中n是2、3或4,其中p是1、2或3,其中m是(4-p),且其中R选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和 $-C(O)CH_3$;和(iii)混合该非均相混合物直至其变成氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的均相水分散体。另外,可以在添加氟烷基硅烷之前添加具有式: $[H(CH_2)_M]_n-Si-(X)_p$ 的组分,其中M是1至12的整数,p是1、2或3,n是4-p,且其中X选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、乙酰氧基和氯离去基。

[0014] 再一方面,公开了改性基底。该改性基底包含在该基底的至少一个表面上的氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子,其中该纳米粒子包含选自二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物的至少一员,且其中该氟烷基甲硅烷基是 $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(O^-)_p$,其中n是2、3或4,其中p是1、2或3,且其中m是(4-p)。该基底可进一步包含键合到纳米粒子表面上的具有式: $[H(CH_2)_M]_n-Si-(O^-)_p$ 的附加组分部分,其中M是1至12的整数,p是1、2或3,且n是4-p。当该基底包含该附加组分部分时,该纳米粒子可选自二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物。该基底可以是合成纤维、天然纤维、石头、陶瓷、玻璃、塑料和复合材料。此外,可以由该基底制造制

品,包括由合成和天然纤维制成的地毯、纸和织物。该基底和制品表现出改进的抗污垢沉积性以及拒水和拒油性。

[0015] 再一方面,公开了制造疏水和抗污基底的方法。该方法包括(i)将氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的水分散体施加到基底上,其中所述水分散体包含选自二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土和混合物的至少一员;且其中所述氟烷基甲硅烷基是: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(O^-)_p$,其中n是2、3或4,其中p是1、2或3,且其中m是(4-p);和(ii)干燥该基底。该氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的水分散体还可包含键合到纳米粒子表面上的具有式: $[H(CH_2)_M]_n-Si-(O^-)_p$ 的附加组分部分,其中M是1至12的整数,p是1、2、或3,且n是4-p。该基底可以是合成纤维、天然纤维、石头、陶瓷、玻璃、塑料和复合材料。

[0016] 再一方面,公开了包含表面改性的纳米粒子的组合物。该表面改性的纳米粒子包含具有式: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(O^-)_p$ 的氟烷基甲硅烷基,其中n是2、3或4,其中p是1、2或3,且其中m是(4-p),其中该纳米粒子选自氧化锆、二氧化钛、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物。该表面改性的纳米粒子可任选包含具有式: $[H(CH_2)_M]_n-Si-(O^-)_p$ 的附加组分部分,其中M是1至12的整数,p是1、2或3,且n是4-p。当该表面改性的纳米粒子包含该附加组分部分时,该纳米粒子可以选自二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物。

[0017] 发明详述

[0018] 公开了用于处理软和硬基底以赋予柔软性和/或疏水性,包括抗污和抗油性的组合物。该组合物包含通过在水中与适合在水性介质中有效进行这种反应的特定氟烷基硅烷(FAS)试剂反应而表面改性的氟烷基化纳米粒子。更具体地,该组合物可包含氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的水分散体,其中该纳米粒子包含选自二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物的至少一员,且其中该氟烷基甲硅烷基是: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(O^-)_p$,其中n是2、3或4,p是1、2或3,且m是(4-p),包括: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(O^-)_p$,其中当m是1时,n可以是4,p可以是3。该纳米粒子可包含二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、粘土及其混合物,包括合成锂蒙脱石粘土。混合物可以是合成锂蒙脱石粘土和二氧化硅。该氟烷基甲硅烷基部分可共价键合到该纳米粒子表面上。通过在水中乳化的水不混溶性的特定氟烷基硅烷试剂与分散在水相中的预形成的无机纳米粒子的反应形成这种组合物,以使该氟烷基硅烷试剂如上述方法中所述主要在粒子表面共价键合到该纳米粒子上。可随后将这种分散体组合物施加到基底上。该组合物可任选包含键合到纳米粒子表面上的具有式: $[H(CH_2)_M]_n-Si-(O^-)_p$ 的组分部分,其中M是1至12的整数,p是1、2或3,且n是4-p。该任选组分可以是甲基甲硅烷基。

[0019] 该纳米粒子可包含二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、粘土及其混合物,例如该粘土可以是合成锂蒙脱石粘土,例如混合物可以是合成锂蒙脱石粘土和二氧化硅。该氟烷基甲硅烷基分子可共价键合到纳米粒子表面上。

[0020] 该氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子可以以该分散体总组合物的大约0.01重量%至大约50重量%,例如大约1重量%至大约40重量%,包括总组合物的大约1重量%至大约8重量%的浓度存在。可以以总组合物的大约0.01重量%至大约12重量%,包括总组合物的大约1重量%至大约8重量%的浓度形成氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的稳定的水分散体,

其中该纳米粒子是合成锂蒙脱石粘土。根据最终用途和要处理的基底,为了更有效施加或为了控制在处理过程中施加的湿含量,可以将本发明的分散体稀释。仍根据要处理的基底的性质、其预期用途和制造方法,可以在合适的浓度范围内将本领域中已知的其它化学品与本发明的水分散体合并。

[0021] 该组合物可进一步包含氟化树脂乳液、无氟的烷基化无机纳米粒子和/或选自润湿剂、抗污剂、含氟树脂、表面活性剂及其混合物的至少一员。

[0022] 任选地,该组合物可以如本领域中已知的那样与附加润湿剂、抗污剂、含氟树脂、表面活性剂或其混合物共混,以简化所涉制造工艺。尽管该水分散体通常相容,但当然最好避免添加会使纳米粒子聚结或沉淀或以其它方式降低效力或效用的材料。

[0023] 尽管氟烷基化表面的固有疏水性质,但所公开的分散体令人惊讶地稳定并无限期地在比较高的浓度下以透明水性混合物的形式存在。

[0024] 该组合物可用于处理软表面以赋予若干有价值的属性。用所述各种分散体处理的硬表面、织物和纤维已表明具有提高的抗污垢沉积性和表现出拒水和拒油性。

[0025] 还公开了制造氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的方法。该方法包括:(i)制造选自二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物的至少一员的水分散体;(ii)将水不混溶性氟烷基硅烷试剂添加到该水分散体中以形成非均相混合物,其中该氟烷基硅烷试剂是: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(O-R)_p$,其中n是2、3或4,p是1、2或3,m是(4-p),且R选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和 $-C(O)CH_3$;和(iii)混合该非均相混合物直至其变成氟烷基硅烷表面改性的纳米粒子的均相水分散体。该氟烷基硅烷是: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(O-R)_p$,其中当m是1时,n可以是4,p可以是3,R可以选自甲基和乙基。该纳米粒子可包含二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、粘土及其混合物,例如该粘土可以是合成锂蒙脱石粘土,例如混合物可以是合成锂蒙脱石粘土和二氧化硅。该氟烷基硅烷分子可共价键合到纳米粒子表面上,产生氟烷基甲硅烷基部分。可以以总组合物的大约0.01重量%至大约50重量%,例如总组合物的大约1重量%至大约40重量%或总组合物的大约1重量%至大约8重量%的浓度形成该氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子。该方法可进一步包括在施加该水分散体之前添加氟化树脂乳液。另外,该方法可进一步包括在施加该水分散体之前添加无氟的烷基化无机纳米粒子。此外,该方法可进一步包括在施加该水分散体之前添加选自润湿剂、抗污剂、含氟树脂、表面活性剂及其混合物的至少一员。任选地,可以在添加氟烷基硅烷之前添加具有式: $[H(CH_2)_M]_n-Si-(X)_p$ 的化合物,其中M是1至12的整数,p是1、2或3,n是4-p,且其中X选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、乙酰氧基和氯离去基。在所公开的方法中可以使用再循环泵和静态混合器以进一步提高不混溶的氟烷基硅烷和纳米粒子之间的界面接触。

[0026] 该方法的步骤(ii)中用于制造氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的氟烷基硅烷反应物是: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(O-R)_p$,其中n是2、3或4;其中p是1、2或3;其中(m+p)=4;且其中R选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和 $-C(O)CH_3$ 。该烷基硅烷反应物的氟烷基部分可以是长度为2至4个碳的全氟烷烃,例如四碳九氟代烷(n为4),其中m是1且p是3,且其中R是甲基或乙基。延长的全氟烷烃链可用于实现处理过的基底中的更大程度的疏水性。但是,具有长于4个碳原子(n值大于4)的全氟烷烃链的FAS试剂不适合制造所公开的水分散体并且要求添加不合意含量的溶剂或表面活性剂以在所公开的方法中稳定反应

物和产物分散体。

[0027] 在所公开的方法的一个方面中,可以在搅拌下将1,1,2,2-四氢-九氟己基三甲氧基硅烷缓慢添加到pH 9的胶态二氧化硅(20纳米粒子)的25% (w/w) 水分散体中以形成具有混浊外观的液体-液体乳液。任选地,可以使用含或不含机械搅拌器的再循环泵和静态混合器以提高FAS与胶态二氧化硅的界面接触。FAS次要液相在搅拌下经数小时消耗,以逐渐变成单液相分散体,其在不搅拌的情况下保持稳定。所得稳定的水分散体含有在粒子表面上具有共价键合的疏水层的分散二氧化硅纳米粒子。

[0028] 在所公开的方法的另一方面中,可以将1,1,2,2-四氢-九氟己基三甲氧基硅烷缓慢添加到Rockwood Additives Ltd.以商品名Laponite® RDS出售的合成锂蒙脱石粘土纳米粒子的5% (w/w) 水分散体中。该锂蒙脱石粘土水分散体天然高于pH 9,以高搅拌速率缓慢添加FAS形成具有混浊外观的液体-液体乳液。任选地,可以使用含或不含机械搅拌器的再循环泵和静态混合器以提高FAS与锂蒙脱石粘土的界面接触。FAS次要液相在搅拌下经数小时消耗,以逐渐变成单液相分散体,其在不搅拌的情况下保持稳定。任选地,本发明的分散体可以与氟化树脂乳液或与无氟的烷基化无机纳米粒子的分散体共混。例如,上述氟烷基改性的粘土纳米粒子的分散体可以与已用甲基三甲氧基硅烷(MTMS)表面改性的胶态二氧化硅纳米粒子的水分散体共混以使所得水分散体包含两种截然不同的纳米粒子。

[0029] 还公开了使用氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的基底及其制造方法。该基底包含:在至少一个表面上的氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子,其中该纳米粒子包含选自:二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物的至少一员,且其中该氟烷基甲硅烷基是: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(O^-)_p$,其中n是2、3或4,p是1、2或3,且m是(4-p)。本发明的纳米粒子可包含二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、粘土及其混合物,例如该粘土可以是合成锂蒙脱石粘土,例如混合物可以是合成锂蒙脱石粘土和氧化锆。该基底可以选自合成纤维、天然纤维、石头、陶瓷、玻璃、塑料和复合材料。该氟烷基甲硅烷基还可包括: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(O^-)_p$,其中当m是1时,n可以是4,p可以是3。该氟烷基甲硅烷基可共价键合到纳米粒子表面上。该基底可具有平均直径为大约100至大约100,000纳米的孔隙。该氟烷基硅烷表面改性的纳米粒子可以在基底上形成至少一个层状结构,其中该层状结构具有大约10,000纳米或更小的厚度,和大约100,000纳米或更大的宽度和长度。该基底可任选包含键合到纳米粒子表面上的具有式: $[H(CH_2)_m]_n-Si-(O^-)_p$ 的组分部分,其中M是1至12的整数,p是1、2或3,且n是4-p。当该纳米粒子包含该任选组分部分时,该纳米粒子可包括二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、粘土及其混合物。

[0030] 该基底可以是聚酰胺纤维,其中该组合物与传统含氟树脂乳液的涂料相比在使用较低含量元素氟的情况下赋予抗干污垢性、拒水性和拒油性。用本发明涂布的软基底已被发现用比传统含氟树脂涂料中存在的量少的元素氟表现出优异的拒水性。该基底也可包括合成纤维、天然纤维、石头、陶瓷、玻璃、塑料和复合材料。

[0031] 制造带有该纳米粒子水分散体的基底的方法包括将氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的水分散体施加到基底上;和干燥该基底。

[0032] 还公开了由包含该氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子的基底制成的制品。更具体地,制品包含一种组合物,其包含:氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子,其中该纳米粒子包含选自二氧化钛、氧化锆、层状硅酸镁、硅铝酸盐、天然粘土、合成粘土及其混合物的至

少一员,且其中该氟烷基甲硅烷基是: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(O-)_p$, 其中n是2、3或4, p是1、2或3, 且m是(4-p), 和任选键合到纳米粒子表面上的具有式: $[H(CH_2)_m]_n-Si-(O-)_p$ 的组分部分, 其中M是1至12的整数, p是1、2或3, 且n是4-p。制品可包括但不限于织物、小地毯、地毯、纸、石头和加助剂(finished)或上漆表面, 例如织物、地毯或纸, 更特别是织物或地毯。当该制品是织物或地毯或包括该任选组分部分时, 该纳米粒子还可包括二氧化硅。对织物或地毯而言, 氟总浓度为暴露基底的大约10 ppm至大约500 ppm w/w, 包括暴露基底的大约50 ppm至大约300 ppm w/w。对织物或地毯而言, 基底以暴露基底的大约0.01重量%至大约2.0重量%, 包括暴露基底的大约0.1重量%至大约1.0重量%的重量留住该氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子; 或其中基底以暴露基底的大约0.0001重量%至大约0.10重量%, 包括暴露基底的大约0.0001重量%至大约0.010重量%留住元素氟。对织物或地毯而言, 基底留住大约0.01至大约3克/平方米表面积, 包括大约0.1至大约2克/平方米表面积的氟烷基甲硅烷基表面改性的纳米粒子。对地毯或织物而言, 可以大约5盎司/平方码地毯或织物至大约150盎司/平方码地毯或织物施加该水分散体。

[0033] 定义

[0034] 纳米粒子是指其维度之一小于100纳米长的多维粒子。

[0035] FAS是指用于给予氟化有机官能的氟烷基硅烷试剂类, 包括但不限于, 本发明的无机粒子。FAS试剂具体包括, 但不限于式: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(OR)_p$ 的结构, 其中n是2、3或4; 其中p是至少1; 其中m是至少1; 其中 $m + p = 4$; 且其中R是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或 $-C(O)CH_3$ 。尽管对本文公开的制造方法而言较不优选, 但具有全氟化烷基末端官能的其它结构也应被理解为涵盖在本公开中。FAS试剂还可包括式: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSi(X)_p$ 的结构, 其中n是2、3或4; 其中p是至少1; 其中m是至少1; 其中 $m + p = 4$; 且其中X是卤素, 如氯、溴或碘。FAS试剂还可包括式: $(F(CF_2)_nCH_2CH_2)_mSiR'_p(X)$ 的结构, 其中 $n > 2$, 且 $m + p = 3$, R' 是键合到硅原子上的甲基或乙基且其中X是键合到硅原子上的卤素, 如氯、溴或碘。

[0036] 粘土粒子可以是指基本包含下列地质类别的矿物的粒子: 蒙脱石、高岭土、伊利石、绿泥石和绿坡缕石。这些类别包括具体的粘土, 如蒙脱土、膨润土、叶蜡石、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、绿脱石、滑石、贝得石、铬高岭石、蛭石、高岭石、地开石、叶蛇纹石、蠕陶土、indellite、温石棉、漂云母、suscovite、钠云母、黑云母、柯绿泥石、叶绿泥石、片硅铝石、须藤石、pennine、海泡石和polygorskyte。本发明的粘土矿物可以是合成或天然的并片状剥落以便能形成水性微分散体。本发明的一个实施方案的一个实例使用Rockwood Additives Ltd. 以商品名Laponite® 出售的合成锂蒙脱石粘土纳米粒子。本发明的优选实施方案使用Laponite RDS®、Laponite JS® 和Laponite RD®。

[0037] 水分散体是指胶态分散体, 其是均匀分散以使它们不容易过滤或重力分离的小尺寸细碎粒子, 如纳米粒子的体系。

[0038] 水性微分散体是指主要具有至少一个小于大约100纳米长的维度的粒子的分散体。

[0039] 未溶解的水性微分散体是在没有水相容性表面活性剂的情况下长时间(2个月或更久)稳定的水性微分散体。

[0040] OWF是重量/纤维重量。

[0041] WPU(湿涂布量)是处理纤维基底时以液体形式增加的织物重量分数(w/w)。对地毯而言,织物重量被认为是地毯纤维面重量。

[0042] 层状结构是其中观察到纳米粒子重叠,且其中观察到平层或片而非圆形、球形或成块聚集体结构。

[0043] 试验方法

[0044] 转筒沾污程序尽可能接近地遵循ASTM D6540。

具体实施方式

实施例

[0045] 水性微分散体制备实施例1:在搅拌下向250毫升圆底烧瓶中加入59.6克40%阴离子型胶态二氧化硅(LUDOX® AS-40,来自W.R. Grace)和40.0克去离子水以形成具有混浊外观的液体-液体乳液。所得水性胶态二氧化硅分散体的pH为9至10。在32°C下在氮气下搅拌该分散体并经由注射器和注射泵经225分钟加入1.798毫升1,1,2,2-四氢-九氟己基三甲氧基硅烷(密度 = 1.335克/毫升,来自Gelest)。在32°C下搅拌20小时后,观察到该混合物为单液相并使其冷却至室温,制成清澈水分散体。产物经1微米玻璃纤维滤纸过滤且分散体的最终浓度基本不变,因为在过滤介质上观察到仅极轻微的沉淀物薄膜。

[0046] 水性微分散体制备实施例2:向500毫升圆底烧瓶中加入190克去离子水并在快速搅拌下使温度达到38°C。经15分钟以小增量缓慢添加10.00克Laponite® RDS粘土粉(来自Rockwood Additives),随后在38°C下搅拌1小时,产生pH为9至10的清澈水分散体。在氮气下搅拌的同时使该Laponite® RDS分散体的温度达到32°C并在搅拌下经由注射器和注射泵经336分钟加入2.757毫升1,1,2,2-四氢-九氟己基三甲氧基硅烷(密度 = 1.335克/毫升,来自Gelest)以形成具有混浊外观的液体-液体乳液。在添加后,将该分散体在32°C下搅拌35小时并观察到为单液相。随后使其冷却至室温并制成清澈水分散体。产物经1微米玻璃纤维滤纸过滤且分散体的最终浓度基本不变,因为在过滤介质上观察到仅极轻微的沉淀物薄膜。

[0047] 水性微分散体制备实施例3:在室温下在搅拌下向带有3个颈并配有置顶搅拌器的3000毫升圆底烧瓶中加入596克40%阴离子型胶态二氧化硅(LUDOX® AS-40,来自W.R. Grace)和396克去离子水。所得水分散体的pH为9至10。使该分散体达到30°C并在氮气下搅拌,随后经由注射器和注射泵经127分钟加入13.20毫升甲基三甲氧基硅烷(密度 = 0.955克/毫升,来自Aldrich)。在30°C下搅拌1小时后,使其冷却至室温并制成清澈水分散体。产物经1微米玻璃纤维滤纸过滤且分散体的最终浓度在大约25% w/w固体下基本不变,因为在过滤介质上观察到仅极轻微的沉淀物薄膜。

[0048] 水性微分散体制备实施例4:在室温下在搅拌下向小烧杯中加入59.6克40%阴离子型胶态二氧化硅(来自W.R. Grace的LUDOX® AS-40)和40.4克去离子水,以制造含25%固体的溶液。使用设定至输送0.01毫升/分钟的注射泵将0.744毫升甲基三甲氧基硅烷(MTMS)滴到搅拌烧杯中。在添加MTMS后大约135分钟(即在其结束后大约1小时),开始FAS添加。使用1毫升玻璃Hamilton气密注射器以0.01毫升/分钟加入0.360毫升FAS。该烧杯用parafilm覆盖并在1200 rpm下搅拌大约48小时。在48小时搅拌过程中,形成阻滞搅拌棒的淤渣。在液面

上不可见油滴。产物经GFA纸过滤,由此收集97克产物。

[0049] 水性微分散体制备实施例5:在15升反应器中,加入2380克去离子水和3580克40%阴离子型胶态二氧化硅(来自W.R. Grace的LUDOX® AS-40)以制造含25%固体的溶液。除机械搅拌外,反应器配备再循环泵并经该泵和随后经静态混合器管管吸该溶液,随后送回反应器。将24.5克MTMS经5分钟逐滴添加到该溶液中。使该溶液混合1小时。经玻璃漏斗经1.5小时缓慢添加66.45克FAS。在混合4小时后,大部分FAS油相从水面消失,表明为单相且FAS已与粒子反应。使该溶液静置整夜并经GFA玻璃滤纸过滤。收集大约12克未反应的副产物。所得水分散体稳定和均匀。在使分散体液滴在表面上蒸发后,形成令人惊讶的疏水膜,其比来自Capstone® RCP (DuPont)或来自用100% FAS单层处理过的Ludox® (制备实施例1)的相当量的氟明显更疏水。

[0050] 基底处理实施例1:来自制备实施例1的稳定水分散体用82.4克水稀释并将所得溶液以5% WPU喷在46盎司割绒地毯上,在150°C烘箱中固化6分钟产生如表1中所列的粒子固体和氟的OWF总量。其中还提供干沾污试验(ASTM D6540)的结果。

[0051] 基底处理实施例2:将58.8克来自制备实施例2的稳定水分散体与7.9克来自制备实施例3的水分散体共混,随后在室温下用33.3克水稀释,并将所得溶液以4.9% WPU喷在46盎司割绒地毯上。在150°C烘箱中干燥6分钟得出表1中所列的粒子固体和氟的ppm OWF总量。其中还提供干沾污试验(ASTM D6540)的结果。

[0052] 基底处理实施例3:将57.6克来自制备实施例2的稳定水分散体与1.2克来自制备实施例3的水分散体共混,随后在室温下用41.2克DI水稀释,并将所得溶液以4.9% WPU喷在46盎司割绒地毯上。在150°C烘箱中干燥6分钟得出表1中所列的粒子固体和氟的ppm OWF总量。其中还提供干沾污试验(ASTM D6540)的结果。

[0053] 基底处理实施例4:将39.6克来自制备实施例2的稳定水分散体与4.0克来自制备实施例3的水分散体共混,随后在室温下用56.4克DI水稀释,并将所得溶液以4.9% WPU喷在46盎司割绒地毯上。在150°C烘箱中干燥6分钟得出表1中所列的粒子固体和氟的ppm OWF总量。其中还提供干沾污试验(ASTM D6540)的结果。

[0054] 基底处理实施例5:将8.8克来自制备实施例1的稳定水分散体与4.8克Capstone® RCP(来自DuPont的商业含氟树脂水乳液)共混,随后在室温下用86.4克DI水稀释。将所得溶液以6.4% WPU喷在46盎司割绒地毯上。在150°C烘箱中干燥6分钟得出表1中所列的粒子固体和氟的ppm OWF总量。其中还提供干沾污试验(ASTM D6540)的结果。

[0055] 基底处理实施例6:将7.9克来自制备实施例1的稳定水分散体与4.3克来自制备实施例3的水分散体共混,随后在室温下用87.8克DI水稀释。将所得溶液以5.1% WPU喷在46盎司割绒地毯上。在150°C烘箱中干燥6分钟得出表1中所列的粒子固体和氟的ppm OWF总量。其中还提供干沾污试验(ASTM D6540)的结果。

[0056] 基底处理实施例7:将0.8克来自制备实施例4的稳定水分散体与8.2克来自INVISTA North America S.a.r.l.的S801防污剂共混。该浓溶液用去离子水稀释56.87倍以获得等于要处理的地毯试样的纤维重量的250%的总溶液重量。添加稀氨基磺酸以使pH达到1.5。反转瓶子以充分混合,随后将该溶液倒入托盘中。将地毯置于液体中,纤维朝下以吸液。该地毯从一边卷起并压挤以分散液体。将地毯放回托盘中以吸收任何挤出的液体。从另外三边重复该卷绕和压挤技术。在纤维朝上的情况下将地毯放在蒸汽台的传送带上,部分

打开蒸汽阀,速度设定至10(10秒/1英寸),将该加热器设定至100℃。在地毯试样通过该烘箱后,其在纤维朝下的情况下再传送经过该蒸汽/烘箱。该蒸过的地毯在水中漂洗,用热水萃取装置的真空进行萃取并风干整夜。在测试前,该处理过的试样用胶带(duct tape)衬背并加标签。

[0057] 基底处理实施例8:将0.8克来自制备实施例5的稳定水分散体与0.36克Capstone® RCP和8.77克来自INVISTA North America S.a.r.l.的S801防污剂共混。该浓溶液用去离子水稀释54.8倍以获得等于要处理的地毯试样的纤维重量的250%的总溶液重量。添加稀氨基磺酸以使pH达到1.5。反转瓶子以充分混合,随后将该溶液倒入托盘中。将地毯置于液体中,纤维朝下以吸液。该地毯从一边卷起并压挤以分散液体。将地毯放回托盘中以吸收任何挤出的液体。从另外三边重复该卷绕和压挤技术。在纤维朝上的情况下将地毯放在蒸汽台的传送带上,部分打开蒸汽阀,速度设定至10(10秒/1英寸),将该加热器设定至100℃。在地毯试样通过该烘箱后,其在纤维朝下的情况下再传送经过该蒸汽/烘箱。该蒸过的地毯在水中漂洗,用热水萃取装置的真空进行萃取并风干整夜。在测试前,该处理过的试样用胶带(duct tape)衬背并加标签。

[0058] 基底处理实施例9:将2.0克来自制备实施例5的稳定水分散体与8.0克S801防污剂共混。该浓溶液用去离子水稀释50倍以获得等于要处理的地毯试样的纤维重量的250%的总溶液重量。添加稀氨基磺酸以使pH达到1.5。反转瓶子以充分混合,随后将该溶液倒入托盘中。将地毯置于液体中,纤维朝下以吸液。该地毯从一边卷起并压挤以分散液体。将地毯放回托盘中以吸收任何挤出的液体。从另外三边重复该卷绕和压挤技术。在纤维朝上的情况下将地毯放在蒸汽台的传送带上,部分打开蒸汽阀,速度设定至10(10秒/1英寸),将该加热器设定至100℃。在地毯试样通过该烘箱后,其在纤维朝下的情况下再传送经过该蒸汽/烘箱。该蒸过的地毯在水中漂洗,用热水萃取装置的真空进行萃取并风干整夜。在测试前,该处理过的试样用胶带(duct tape)衬背并加标签。

[0059] 对比例1:作为住宅地毯抗污处理的工业标准基准,13.3克Capstone® RCP溶液(来自DuPont的商业含氟树脂水乳液)用86.7克水稀释并将所得溶液以9.2% WPU喷在46盎司割绒地毯上,在150℃烘箱中固化6分钟得出610 ppm氟OWF。表1显示用于与本发明的实施例的实施方案比较的干沾污试验(ASTM D6540)的结果。

[0060] 表1. 实施例汇总。

[0061]

样品 ID	纳米粒子分散体	ppm OWF 表面改性纳米粒子 (总计)	总 ppm 氮 (OWF)	来自与 Capstone [™] RCP 的任选共混的 ppm 氮	ΔE	标准偏差	未处理的对照物 ΔE (同时测得)	对照物标准偏差	相对于对照物的 % 污垢保留
实施例 1 (136142a)	EAS 改性二氧化硅	2190	100	0	15.7	1.7	21.9	0.8	71
实施例 2 (255038a)	EAS 改性 Laponite [®] RDS + MTMS 改性二氧化硅	2430	250	0	11.1	0.8	20.2	0.7	55
实施例 3 (255038b)	EAS 改性 Laponite [®] RDS + MTMS 改性二氧化硅	1560	240	0	12.7	0.7	20.2	0.7	63
实施例 4 (255038d)	EAS 改性 Laponite [®] RDS + MTMS 改性二氧化硅	1460	170	0	12.9	0.7	20.2	0.7	64
实施例 5 (136142e)	EAS 改性二氧化硅 + Capstone RCP [™]	1410	220	150	14.5	0.7	21.9	0.8	66
实施例 6 (255027d)	EAS 改性二氧化硅 + Capstone RCP [™]	1050	150	110	17.8	0.2	24.9	0.5	71
对比例 1 (136154)	Capstone RCP [™]	0	610	610	14.8	0.5	20.6	0.7	72