

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

C08G 77/06 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200580000494.2

[43] 公开日 2006 年 7 月 19 日

[11] 公开号 CN 1806012A

[22] 申请日 2005.6.3

[21] 申请号 200580000494.2

[30] 优先权

[32] 2004.7.29 [33] DE [31] 102004037043.5

[86] 国际申请 PCT/EP2005/052559 2005.6.3

[87] 国际公布 WO2006/010666 英 2006.2.2

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.5

[71] 申请人 德古萨公司

地址 德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 E·朱斯特 S·吉斯勒

B·施坦德克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 李连涛

权利要求书 8 页 说明书 19 页

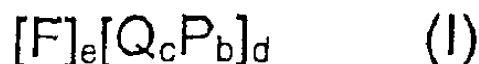
[54] 发明名称

有机官能硅氧烷嵌段缩合物,它们的制备和用途,以及它们的性能

[57] 摘要

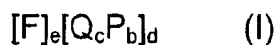
本发明涉及一种组合物,其包含(i)至少一种以通式 I 的有机官能硅氧烷嵌段缩合物 [F]。 $[Q_cP_b]_d$ (I) 和/或(ii)至少一种由 e [F] 和 d ($c [Q] + b [P]$) 和适当的 d $[Q_cP_b]$ 组成的混合物。这些组合物或嵌段缩合物,可通过嵌段单元 F 与嵌段单元 Q、P 和/或 QP 的反应,通过如下方法之一得到: c1) 任选地用醇稀释嵌段单元 F, 加入有机或无机酸和每摩尔使用的硅氧烷的 Si 0.5 – 150mol 的水, 因此所使用嵌段单元发生至少部分水解, 然后加入嵌段单元 Q 和嵌段单元 P, 并使混合物反应;或 c2) 任选地用醇稀释嵌段单元 F, 与 Q、P 和/或嵌段单元 QP 混合, 然后加入有机或无机酸和使用每摩尔使用的硅氧烷的 Si 0.5 – 150mol 的水, 进行部分水解和嵌段缩合;或 c3) 任选地用醇稀释嵌段单元

F, 加入有机或无机酸和每摩尔使用的硅氧烷的 Si 0.5 – 150mol 的水, 进行至少部分水解, 加入嵌段单元 QP 并使混合物反应;或 c4) 任选地用醇稀释嵌段单元 Q、P 和/或 QP, 加入有机或无机酸和每摩尔使用的硅氧烷的 Si 0.5 – 1.5mol 的水, 和进行至少部分水解, 然后加入嵌段单元 F 和每摩尔使用的硅氧烷的 Si 0 – 148.5mol 的水, 和使混合物进行反应;或 c5) 任选地用醇稀释嵌段单元 F, 与每摩尔使用的硅氧烷的 Si 0.5 – 150mol 的水混合以及与有机或无机酸混合, 然后加入四烷氧基硅氧烷, 并使混合物反应。 本发明还涉及制备这些组合物或嵌段缩合物的方法, 涉及它们的用途以及涉及可因此得到的物品: 耐磨易洁涂层和装备有此类涂层的物品。



1. 一种组合物，其包含

(i)至少一种以下通式 I 的有机官能硅氧烷嵌段缩合物



和/或

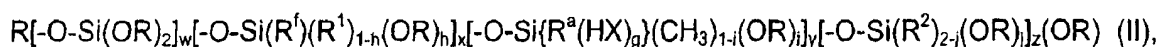
(ii)至少一种由 $e[F]$ 和 $d(c[Q]+b[P])$ 和适当的 $d[Q_cP_b]$ 组成的混合物，

其中在上述特征(i)和(ii)相互独立的每种情况下

嵌段单元 F, Q, P 和/或 QP 可以通过至少一个 Si-O-Si 键相互键合，

e, c 和 d 相同或不同，分别可以是 1-10 的数，b 可以是 0-10 的数，

F 是来自以下通式 II 的氟有机基-/氨基烷基-/烷基-/烷氧基-或羟基硅氧烷系列的直链、环状、支链或交联的共缩合单元，



其中 R^f 是式(IIa) $R^3-Y_{\#}-(CH_2)_2-$ 的单、寡或多氟化的有机烷基或有
机芳基，其中 R^3 是直链、环状或支链的单、寡或多氟化的具有 1-13
个碳原子的烷基或单、寡或多氟化的芳基，Y 是 CH_2 、O 或 S 基团，
其中 $\# = 0$ 或 1，

R^a 是通式(IIb) $H_2N(CH_2)_{\S}[(NH)_{\S}(CH_2)_{\&}]_{\beta}-$ 的氨基烷基基团，其中 $0 < \S < 6$ ， $0 < \& < 6$ ， $\S=0$ ，如果 $\S = 0$ ，那么 $\beta = 1$ ， $\S = 1$ 如果 $\S > 0$ ，
那么 $\beta = 1$ 或 2，和 X 是来自氯离子、甲酸根和乙酸根系列的酸基其
中 $g = 0$ 或 1 或 2 或 3，

h, i 和 j, 相互独立地，是 0 或 1，

基团 R^2 相同或不同，并且 R^2 是直链、环状或支链的具有 1-18 个
碳原子的烷基，

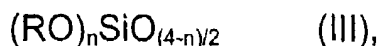
R^1 是直链、环状或支链的具有 1-8 个碳原子的烷基，

基团 R 相同或不同，是氢原子或直链、环状或支链的具有 1-4 个

碳原子的烷基，或 RO 是键合到 F、Q 或 P 系列中至少一个单元上的-O-Si-

x, y, z 和 w 相同或不同，并且 x 和 y 是 >0 的数，z 和 w 是 ≥ 0 的数，其中 $(x + y + z + w) \geq 2$,

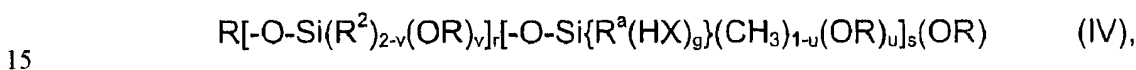
5 Q 是以下通式 III 的硅酸烷基酯单元，



其中基团 R 相同或不同，是氢原子或直链、环状或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基，或 RO 是键合到来自 F、Q、P 系列中至少一个单元上的-O-Si-，和 n = 1 或 2 或 3，

和

P 分别是通式 IV 的直链、环状、支链或交联的缩合物单元或共缩合物单元，



其中 R^a 是通式 $(IVa)H_2N(CH_2)_\S[(NH)_\S(CH_2)_\&]_B-$ 的氨基烷基基团，其中 $0 \leq \S \leq 6$, $0 \leq \& \leq 6$, $\S=0$ ，如果 $\S = 0$ ，那么 $B = 1$ ， $\S = 1$ 如果 $\S > 0$ ，那么 $B = 1$ 或 2，和 X 是来自氯离子、甲酸根和乙酸根系列的酸基其中 $g = 0$ 或 1 或 2 或 3，

20 基团 R^2 相同或不同，并且 R^2 是直链、环状或支链的具有 1-18 个碳原子的烷基，

$v = 0$ 或 1 或 2，和 u 是 0 或 1，

基团 R 相同或不同，是氢原子或直链、环状或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基，或 RO 是键合到来自 F、Q 或 P 系列中至少一个单元上的-O-Si-，

r 和 s 相同或不同，并且 $r \geq 0$, $s \geq 0$ ，其中 $(r + s) \geq 1$ 。

2. 权利要求 1 的组合物，具有 0.001wt% -99.9wt% 含量的有机硅氧烷。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物，具有一定含量的醇，所述醇来自甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇和由至少两种上述醇组成的混合物系列。

4. 权利要求 1-3 任意一项的组合物, 具有 0.001wt %-99.9wt % 含量的醇。

5. 权利要求 1-4 任意一项的组合物, 具有 0.001wt %-99.5wt % 含量的水。

5 6. 权利要求 1-5 任意一项的组合物, 基于所述组合物, 具有 0.001wt %-5wt % 含量的酸。

7. 权利要求 1-6 任意一项的组合物, 具有 1-6 的 pH。

8. 权利要求 1-7 任意一项的组合物, 具有 0.001wt %-99.5wt % 含量的水和/或基本水溶性的溶剂。

10 9. 权利要求 1-8 任意一项的组合物, 具有 0wt %-10wt % 含量的润湿助剂。

10. 权利要求 1-9 任意一项的组合物, 具有 0wt %-20wt % 含量的无机或有机颗粒。

11. 权利要求 1-10 任意一项的组合物, 具有 20-105℃ 的闪点。

15 12. 权利要求 1-11 任意一项的组合物, 是水可稀释的。

13. 权利要求 1-12 任意一项的组合物, 具有液态、糖浆状或奶油状稠度。

14. 权利要求 1 的通式 I



的嵌段缩合物。

15. 权利要求 14 的嵌段缩合物, 是水溶性的。

16. 权利要求 1-15 任一项的组合物或嵌段缩合物, 可通过嵌段单元 F 与嵌段单元 Q、P 和/或 QP 的反应, 通过如下步骤得到

25 -c1) 任选地用醇稀释嵌段单元 F, 加入有机或无机酸和 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si, 因此所使用嵌段单元发生至少部分水解, 然后加入嵌段单元 Q 和嵌段单元 P, 并使混合物反应,

或

30 -c2) 任选地用醇稀释嵌段单元 F, 与 Q、P 和/或嵌段单元 QP 混合, 然后加入有机或无机酸和使用 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si, 进行部分水解和嵌段缩合,

或

-c3)任选地用醇稀释嵌段单元 F, 加入有机或无机酸和 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si, 进行至少部分水解, 加入嵌段单元 QP 并使混合物反应,

5 或

-c4)任选地用醇稀释嵌段单元 Q、P 和/或 QP, 加入有机或无机酸和 0.5-1.5mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si, 和进行至少部分水解, 然后加入嵌段单元 F 和 0-148.5mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si, 和使混合物进行反应,

10 或

-c5)任选地用醇稀释嵌段单元 F, 与 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si, 混合以及与有机或无机酸混合, 然后加入四烷氧基硅氧烷, 并使混合物反应。

15 17. 可如权利要求 16 所述得到的组合物或嵌段缩合物, 其中所述反应在 0-100℃ 的温度下进行。

18. 可如权利要求 16 或 17 所述得到的组合物或嵌段缩合物, 其中嵌段单元的部分水解在 0-60℃ 的温度下进行。

19. 可如权利要求 16 或 17 所述得到的组合物或嵌段缩合物, 其中嵌段缩合在 25-100℃ 的温度下进行。

20 20. 可如权利要求 16 或 17 所述得到的组合物或嵌段缩合物, 其中向嵌段单元组成的混合物中, 或在嵌段单元部分水解之后, 或在嵌段缩合之后, 加入至少一种润湿助剂。

21. 可如权利要求 20 所述得到的组合物或嵌段缩合物, 其中加入聚醚硅氧烷或丁基乙二醇作为润湿助剂。

25 22. 可如权利要求 16-21 任意一项所述得到的组合物或嵌段缩合物, 其中向嵌段单元组成的混合物中, 或在嵌段单元部分水解之后, 或在嵌段缩合之后, 加入无机或有机颗粒。

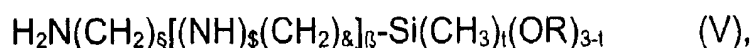
30 23. 可如权利要求 16-22 任意一项所述得到的组合物或嵌段缩合物, 其中每摩尔嵌段缩合物, 以 Si 计算, 向嵌段单元 F, 或向由嵌段单元 F 和 P、Q 和/或 PQ 组成的混合物中, 或在所述嵌段单元部分水解之后, 或在嵌段缩合之后, 加入 0.001-10mol 的四烷氧基硅烷, 并使反应继续。

24. 可如权利要求 16-23 任意一项所述得到的组合物或嵌段缩合物, 其中允许嵌段缩合反应的产物在搅拌下在 25-65℃继续反应 5 分钟-5 小时。

25. 可如权利要求 16-23 任意一项所述得到的组合物或嵌段缩合物, 其中在嵌段缩合步骤或继续反应步骤之后从体系中除去至少一些醇。

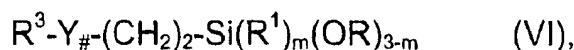
26. 可如权利要求 16-25 任意一项所述得到的组合物或嵌段缩合物, 其中使用通过如下步骤得到的嵌段单元 F, 混合
-a1)至少一种通式(V)的氨基烷基硅烷

10



其中 $0 < \S \leq 6$, $0 < \& \leq 6$, $\S=0$ 如果 $\S = 0$ 那么 $\text{B} = 1$, $\S = 1$ 如果 $\S > 0$, 那么 $\text{B} = 1$ 或 2 , $t = 0$ 或 1 , R 是直链、环状或支化的具有 1-4 个碳原子的烷基基团,

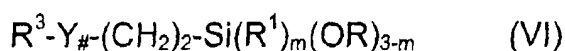
15 和至少一种通式(VI)的氟有机硅烷



其中 R^3 是直链、环状或支链的单、寡或多氟化的具有 1-13 个碳原子的烷基或单、寡或多氟化的芳基, Y 是 CH_2 、 O 或 S 基团, 其中
20 $\# = 0$ 或 1 , R^1 是直链、环状或支链的具有 1-8 个碳原子的烷基, $m = 0$ 或 1 , 和 R 是直链、环状或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基,

上述两种硅烷的混合摩尔比为 $\geq 0.29:1$, 任选加入至少一种有机或无机酸, 任选用至少一种醇稀释, 和每摩尔使用的硅烷组分的 Si 加入 0.5-150mol 的水, 进行至少部分水解和共缩合, 或

25 -a2)任选用至少一种醇稀释至少一种通式(VI)的氟有机硅烷

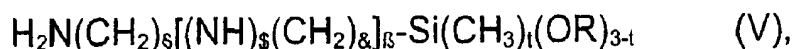


其中 R^3 是直链、环状或支链的单、寡或多氟化的具有 1-13 个碳原子的烷基或单、寡或多氟化的芳基, Y 是 CH_2 、 O 或 S 基团, 其中

= 0 或 1, R^1 是直链、环状或支链的具有 1-8 个碳原子的烷基, $m = 0$ 或 1, 和 R 是直链、环状或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基,

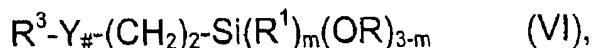
每摩尔使用的硅烷组分的 Si 加入 0.5-150mol 的水, 和加入有机或无机酸, 进行至少部分水解和缩合, 或

5 -a3)混合至少一种通式(V)的氨基烷基硅烷



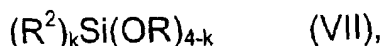
其中 $0 \leq \S \leq 6$, $0 \leq \& \leq 6$, $\S=0$ 如果 $\S = 0$ 那么 $\beta = 1$, $\S = 1$ 如果 $\S > 0$, 那么 $\beta = 1$ 或 2, $t = 0$ 或 1, R 是直链、环状或支化的具有 1-4
10 个碳原子的烷基基团,

和至少一种通式(VI)的氟有机硅烷



其中 R^3 是直链、环状或支链的单、寡或多氟化的具有 1-13 个碳
15 原子的烷基或单、寡或多氟化的芳基, Y 是 CH_2 、 O 或 S 基团, 其中
= 0 或 1, R^1 是直链、环状或支链的具有 1-8 个碳原子的烷基, $m = 0$ 或 1, 和 R 是直链、环状或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基,

和至少一种通式 VII 的烷氧基硅烷



20

其中基团 R^2 相同或不同, 并且 R^2 是直链、环状或支链的具有 1-18 个碳原子的烷基, $k = 0$ 或 1 或 2, 和 R 是直链、环状或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基,

对于氨基烷基硅烷:氟有机硅烷和烷氧基硅烷的总和以摩尔比 $> 0.29:1$ 进行混合, 每摩尔存在的硅烷混合物的硅烷组分加入 0.12-1mol
25 有机或无机酸, 任选用至少一种醇稀释, 每摩尔使用的硅烷组分的 Si 加入 0.5-150mol 的水, 进行至少部分水解和共缩合。

27. 可如权利要求 16-26 任意一项所述得到的组合物或嵌段缩合

物，其中使用通过如下步骤得到的嵌段单元 Q、P 和/或 QP

-b1)用醇稀释至少一种四烷氧基硅烷，每摩尔烷氧基硅烷加入 0.5-30mol 的水，进行水解和缩合，或

5 -b2)用醇稀释至少一种上述式 VII 的烷基烷氧基硅烷，其中 $k=1$ 或 2，每摩尔烷氧基硅烷加入 0.5-30mol 的水，进行水解和缩合，或

-b3)为制备嵌段单元 QP，以 0.5:1-10:1 的摩尔比使用至少一种四烷氧基硅烷和至少一种通式 VII 其中 $k=1$ 或 2 的烷基烷氧基硅烷，任选地用醇稀释混合物，加入酸和 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅烷进行水解和共缩合，

10 或

-通过如下方法将四烷氧基硅烷缩合到嵌段单元 P 上:用醇稀释作为初始进料的 1mol 嵌段单元 P，以嵌段单元 P 的硅氧烷的 Si 计算，每摩尔嵌段单元 P 的 Si 加入 0.5-10mol 的四烷氧基硅烷，加入酸和 0.5-150mol 的水，进行部分水解和缩合，

15 或

-通过如下方法将至少一种烷基烷氧基硅烷缩合到嵌段单元 Q 上:用醇稀释作为初始进料的 0.5-10mol 的嵌段单元 Q，以嵌段单元 Q 的硅氧烷的 Si 计算，加入 1mol 至少一种通式 VII 的烷基烷氧基硅烷，以及加入酸和 0.5-150mol 的水，进行部分水解和缩合，

20 或

-通过如下方法缩合嵌段单元 P 和 Q:任选地用醇稀释摩尔比，各种情况下都基于它们的 Si 含量，为 1:10-2:1 的作为初始进料的由 b2)组成的嵌段单元 P 和由 b1)组成的嵌段单元 Q 的混合物，每摩尔存在的硅氧烷混合物的 Si 加入 0.5-30mol 的水，进行水解和嵌段缩合。

25 28. 权利要求 1-27 任一项的组合物或嵌段缩合物的制备方法，所述方法包括使嵌段单元 F 与嵌段单元 Q、P 和/或 QP 反应，所述反应通过以下步骤进行

30 -c1)任选地用醇稀释嵌段单元 F，加入有机或无机酸和 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，因此所使用嵌段单元发生至少部分水解，然后加入嵌段单元 Q 和嵌段单元 P，并使混合物反应，

或

-c2)任选地用醇稀释嵌段单元 F，与 Q、P 和/或嵌段单元 QP 混

合，然后加入有机或无机酸，使用 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，进行部分水解和嵌段缩合，

或

5 -c3)任选地用醇稀释嵌段单元 F，加入有机或无机酸和 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，进行至少部分水解，加入嵌段单元 QP 并使混合物反应，

或

10 -c4)任选地用醇稀释嵌段单元 Q、P 和/或 QP，加入有机或无机酸和 0.5-1.5mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，和进行至少部分水解，然后加入嵌段单元 F 和 0-148.5mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，并使混合物反应，

或

15 -c5)任选地用醇稀释嵌段单元 F，与 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，混合以及与有机或无机酸混合，然后加入四烷氧基硅烷，并使混合物反应。

29. 权利要求 1-15 任一项的嵌段缩合物或包含至少一种嵌段缩合物的组合物，或可如权利要求 16-27 任意一项所述得到的嵌段缩合物或组合物，或权利要求 28 制造的嵌段缩合物或组合物，作为试剂或在试剂中用于易洁应用和/或防腐应用，或在用于易洁应用和/或防腐应用的试剂中，或在涂料、油墨和清漆中的用途。

30. 权利要求 1-15 任一项的嵌段缩合物或包含至少一种嵌段缩合物的组合物，或可如权利要求 16-27 任意一项所述得到的嵌段缩合物或组合物，或权利要求 28 制造的嵌段缩合物或组合物，作为起始材料制备权利要求 29 的试剂的用途。

25 31. 权利要求 1-15 任一项的嵌段缩合物或包含至少一种嵌段缩合物的组合物，或可如权利要求 16-27 任意一项所述得到的嵌段缩合物或组合物，或权利要求 28、29 或 30 制造的嵌段缩合物或组合物，在制造具有高耐磨性涂层中的用途。

30 32. 可通过使用权利要求 1-31 的嵌段缩合物、组合物或试剂得到的涂层。

33. 表面装备有权利要求 32 的涂层的物品。

有机官能硅氧烷嵌段缩合物，它们的制备和用途，
以及它们的性能

5 本发明涉及氟有机官能硅氧烷，涉及含有这些氟有机硅氧烷的组合物，涉及制备这些有机硅化合物的方法，以及涉及它们的用途。

“易洁”是用于基本上排斥油、水和污染的表面性能的常见术语。

基于可水解和可缩合氟有机硅烷并且具有排斥油、水和污染的性能的易洁涂料早已公知（尤其是 DE 834002，DE 1518551，
10 DE19544763）。

在已存在的涂料体系中，基于氟有机官能硅烷并分别基于硅氧烷的那些涂料体系对于易洁性能来说是最合适的。已被描述的用于制造易洁涂料的材料是适当的未稀释体系，含溶剂的体系，乳状液，以及水性体系（尤其是 WO 92/21729，WO 95/23830）。

15 制造含水或含醇的涂料体系的一般方法是混合起始材料例如可水解的氟烷基-、氨基-和任选的烷基硅烷，和溶剂、水，和催化剂，以及进行水解和缩合。一个可能的方法是以预水解非氟官能的硅烷作为开始，然后氟硅烷组分被加入并缩合到材料上（WO 92/21729）。

然而，另一个可能的方法预水解水不溶的硅烷组分，即氟硅烷和
20 任选的烷基烷氧基硅烷，然后将水溶性的氨基硅烷缩合到材料上（EP 0738771A）。

另一个可能的方法在催化剂的存在下水解和共缩合所述有机烷氧基硅烷组分（EP 0846717A，EP 0846716A，EP 1101787A）。

EP 0960921A 公开了制备低聚有机聚硅烷共缩合物的方法，其中
25 共缩合物由至少两种可水解有机烷氧基硅烷制备然后通过低聚合增大颗粒。

也经常使用的另一个可能的方法是嵌段聚合或部分嵌段共聚，得到的体系被用于制造乳状液（WO 95/23830）。

然而，迄今为止已知的易洁涂料都具有低耐磨性。

30 因此本发明的一个目的是提供一种易洁体系，该体系在使用后具有更好的涂层结合和耐磨性。

通过专利权利要求中的特征本发明实现了上述目的。

出人意料地，已经发现如果使用活性成分则可以实现基于氟有机硅氧烷的易洁涂层对基质表面结合的改进或耐磨性的改进，所述活性成分基于含氟有机官能硅氧烷的嵌段缩合物，或基于以氟有机硅氧烷和有机硅氧烷组成的混合物为基础的嵌段缩合物，这是一种制备方法其中至少一种嵌段单元或至少一种嵌段缩合物是基于一定比例的四烷氧基硅烷。在这里以及在下文中，嵌段单元是指有机硅氧烷或相关有机硅氧烷的低聚混合物。在这里以及在下文中，嵌段缩合物是衍生自带有不同官能度的至少两个嵌段单元的缩合产品。

令人惊奇地，四烷氧基硅烷比例不仅可以实现对硅氧烷单元相互之间键合的更大控制而且可以实现对硅氧烷单元对存在的其它添加剂的键合的更大控制，此外可以实现对应用的基质表面的良好结合。因此，基于本发明体系的本发明涂料的特征不但在于-使用间接术语-易洁性能和更好的耐磨性，而且在于优异的耐化学品性，尤其是对于溶剂、碱性溶液、酸和各种清洁组合物例如家用清洁剂。

也已经发现遵从本发明的教导所述涂层对沸水的耐性可以得到提高，这对于陶瓷涂层是特别有利的。通过该新型涂料体系的这些性能也可以获得对于防涂抹目的应用的进一步耐久性改进。

该新型涂料体系的特征还在于优异的应用性能，特别是甚至在室温下在涂层内以及对基质表面的优异交联。

而且该创造性涂料体系可有利地用于防腐应用中。

因此本发明提供了一种组合物，其包含

(i)至少一种以下通式 I 的有机官能硅氧烷嵌段缩合物



和/或

(ii)任选地，由 $e[F]$ 和 $d(c[Q]+b[P])$ 和适当的 $d[Q_cP_b]$ 组成的混合物，

其中在上述特征(i)和(ii)相互独立的每种情况下

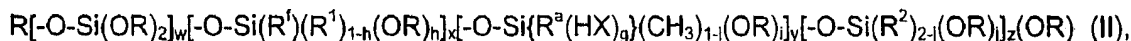
嵌段单元 F, Q, P 和/或 QP 可以通过至少一个 Si-O-Si 键相互键合，

e, c 和 d 相同或不同，并且分别可以是 1-10 的数，优选 1-5, b

可以是 0-10 的数, 优选 0-5, 并且特别是 $c \geq b$,

F 是直链、环状、支链或交联的共缩合单元, 即嵌段单元 F, 来自以下通式 II 的氟有机基-/氨基烷基-/烷基-/烷氧基-/羟基硅氧烷系列

5



其中 R^1 是式(IIa) $R^3-Y_{\#}-(CH_2)_2$ -的单、寡或多氟化的有机烷基或有
机芳基, 其中 R^3 是直链、环状或支链的单、寡或多氟化的具有 1-13
个碳原子的烷基或单、寡或多氟化的芳基, Y 是 CH_2 、O 或 S 基团,
10 其中 $\# = 0$ 或 1,

R^a 是通式(IIb) $H_2N(CH_2)_{\S}[(NH)_{\&}(CH_2)_{\beta}]_g$ -的氨基烷基基团, 其中
 $0 < \S \leq 6$, $0 < \& \leq 6$, $\$ = 0$, 如果 $\S = 0$, 那么 $\beta = 1$, $\$ = 1$ 如果 $\S > 0$,
那么 $\beta = 1$ 或 2, 和 X 是来自氟离子、甲酸根和乙酸根系列的酸基其
中 $g = 0$ 或 1 或 2 或 3,

15 h , i 和 j , 相互独立地, 是 0 或 1,

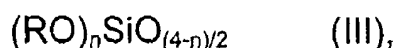
基团 R^2 相同或不同, 并且 R^2 是直链、环状或支链的具有 1-18 个
碳原子的烷基,

R^1 是直链、环状或支链的具有 1-8 个碳原子的烷基,

基团 R 相同或不同, 是氢原子或直链、环状或支链的具有 1-4 个
20 碳原子的烷基, 或 RO 是键合到 F、Q 或 P 系列或 QP 中至少一个单
元上的-O-Si-,

x , y , z 和 w 相同或不同, 其中 $x > 0$, $y > 0$, $z \geq 0$, $w \geq 0$ 和 $(x + y + z + w) \geq 2$, 并优选 x 是 1-10 的数, y 是 1-40 的数, 尤其是 2-10, z
是 0-10 的数, 和 w 是 0-10 的数,

25 Q 是以下通式 III 的硅酸烷基酯单元, 即嵌段单元 Q,



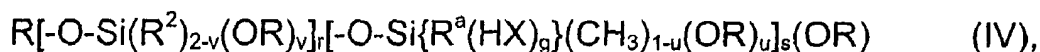
其中基团 R 相同或不同, 是氢原子或直链、环状或支链的具有 1-
4 个碳原子的烷基, 或 RO 是键合到 F、Q、P 或 QP 中至少一个单元
30 上的-O-Si-, 和 $n = 1$ 或 2 或 3, 其中单元 Q 中平均低聚合度优选为 3-

20, 其中混合物中低聚合度的范围通常为 1-50,

和

P 分别是通式 IV 的直链、环状、支链或交联的缩合物单元或共缩合物单元, 即嵌段单元 P,

5



其中 R^a 是通式(IVa) $H_2N(CH_2)_\beta[(NH)_\delta(CH_2)_\alpha]_\beta-$ 的氨基烷基基团, 其中 $0 < \beta < 6$, $0 < \alpha < 6$, $\delta=0$, 如果 $\beta=0$, 那么 $\beta=1$, $\delta=1$ 如果 $\beta>0$, 那么 $\beta=1$ 或 2, 和 X 是来自氯离子、甲酸根和乙酸根系列的
10 酸基其中 $g=0$ 或 1 或 2 或 3,

基团 R^2 相同或不同, 并且 R^2 是直链、环状或支链的具有 1-18 个碳原子的烷基,

$v=0$ 或 1 或 2, 和 u 是 0 或 1,

基团 R 相同或不同, 是氢原子或直链、环状或支链的具有 1-4 个
15 碳原子的烷基, 或 RO 是键合到 F、Q 或 P 系列中至少一个单元上的-O-Si-,

r 和 s 相同或不同, 并且 $r>1$, $s>0$ 和 $(r+s)>1$, s 优选是 0-30 的数和 r 优选是 2-20 的数。

本发明的组合物通常的总有机硅氧烷含量为 0.001-99.9wt%, 其中
20 基于组合物中有机硅氧烷的数量, 嵌段单元 F 比例优选为 0.005-99wt%, 特别优选 0.05-80wt%, 非常特别优选 0.1-40wt%, 尤其是 0.5-15wt%。

在本发明的含水-和/或含醇组合物中所述有机硅氧烷的含量有利地是 0.005-40wt%, 优选 0.05-20wt%, 特别优选 0.1-15wt%, 非常特
25 别优选 0.5-10wt%, 尤其是 1.5-6wt%。

本发明的组合物也通常含有 0.001-99wt%, 优选 0.01-40wt%, 特别优选 0.05-20wt%, 非常特别优选 0.1-15wt% 含量的醇, 所述醇来自甲醇、乙醇、异丙醇和由上述醇的两种组成的混合物系列。

本发明的组合物也可以含有 0.001-99.5wt%, 优选 1-80wt%, 特别
30 优选 5-70wt%, 非常特别优选 20-60wt%, 尤其是 30-55wt% 含量的水。

此外本发明的组合物，基于该组合物，适当地含有 0.001-5wt%，优选 0.01-2wt%，特别优选 0.05-1wt%，尤其是 0.1-0.6wt% 的酸。特别优选式 II 和 IV 的 HX 酸。

因此本发明的组合物适当地具有 2-6 的 pH，优选 2.5-4.5，特别
5 优选 3-4。此外此处的 pH 可通过加入缓冲进一步稳定。

此外本发明的组合物可具有 0-10wt%，优选 2-6wt%，特别优选 4-5wt% 含量的润湿助剂。润湿助剂特别优选是丁基乙二醇和聚醚硅氧烷，例如聚醚三硅氧烷，例如来自 Goldschmidt(Degussa AG)的 TEGOPREN®5840 或 Tego Wet 270。

10 在本发明的组合物中的其它优选的成分是 0-20wt%，特别优选 1-15wt%，尤其是 5-12wt% 的无机或有机颗粒。这些颗粒的中值粒径 d_{50} 有利地是 5nm-1 μ m，特别优选 20nm-0.8 μ m，非常特别优选 200nm-300nm，并且组合物各个组分总和为 100wt%。

此处选择的颗粒优选来自 Teflon®, Levasil®, Christol®, Aerosil®,
15 即热解法二氧化硅，沉积二氧化硅，铝或氧化铝，氢氧化铝，或氧化物氢氧化物，钛或氧化钛，锆或氧化锆，这只是提到了少数实例。

例如，因此，可以使用来自 Dupont 的 3417N-N 聚四氟乙烯(PTFE)分散体，其含有 60wt% 的 PTFE 颗粒并且平均颗粒尺寸为 0.2 μ m。Levasil® 产品提供了另一个实例，其是在水中的胶体硅溶胶，固体含
20 量例如是 21wt%，平均颗粒尺寸为 15nm，颗粒适当地具有约 200m²/g 的比表面积(BET)。

本发明的组合物有利地具有 20-90℃ 的闪点，优选 25-60℃。例如，闪点可以根据 DIN 51 755 确定。

本发明还提供了如权利要求 1 所要求保护的通式 $[F]_c[Q_cP_b]_d(I)$ 的
25 嵌段缩合物。

所述嵌段缩合物通常具有良好的水溶性。因此本发明的组合物通常有利地能够用水稀释。但是，可以使用的其它稀释剂是例如醇，例如甲醇，乙醇或异丙醇，这里只提到了少数稀释剂。

本发明还提供了本发明的组合物或嵌段缩合物，所述组合物或嵌
30 段缩合物可通过嵌段单元 F 与嵌段单元 Q、P 和/或 QP 的反应、或与有机硅烷/有机硅氧烷混合物的反应得到，所述有机硅烷/有机硅氧烷混合物含有至少一种上述可水解的嵌段单元，所述反应可以通过以下

步骤进行

-c1)任选地用醇稀释嵌段单元 F，加入有机或无机酸和 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的有机硅烷或硅氧烷的 Si，因此所使用嵌段单元发生至少部分水解，然后加入嵌段单元 Q 和嵌段单元 P，并使混合物反应，
5 此处和下文中 Si 的摩尔比例总是以有机硅烷或以相应嵌段单元的有机硅氧烷混合物的 Si 计算，

或

-c2)任选地用醇稀释嵌段单元 F，与 Q、P 和/或嵌段单元 QP 混合，然后加入有机或无机酸和使用 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅
10 氧烷的 Si，进行部分水解和嵌段缩合，

或

-c3)任选地用醇稀释嵌段单元 F，加入有机或无机酸和 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，进行至少部分水解，加入嵌段单元 QP 并使混合物反应，
15

或

-c4)任选地用醇稀释嵌段单元 Q、P 和/或 QP，加入有机或无机酸和 0.5-1.5mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，和进行至少部分水解，然后加入嵌段单元 F 和 0-148.5mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，和使混合物进行反应，
20

或

-c5)任选地用醇稀释嵌段单元 F，与 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，混合以及与有机或无机酸混合，然后加入四烷氧基硅氧烷，并使混合物反应。

此处从摩尔 Si 比例 F/Q 计算的商优选为 0.1-8，特别优选 0.3-5，
25 尤其是 0.5-3，从 Q/P 计算的商优选为 0.5-10，特别优选 0.8-4，尤其是 1-3，此处的基准参考式 I 中 e、c、b 和 d 给出的嵌段单元 F、Q 和 P 或 QP 的比例或 Si 比例。

此外上述方法可以使用预先水解形式的嵌段单元 F、Q、P 和 PQ，从而允许酸和水的加入可以分别省略掉。

30 此处本发明的反应合适地在 0-100℃ 的温度进行，优选 20-70℃，特别优选 25-65℃。

特别地，在本发明的制备方法中嵌段单元的部分水解在 0-60℃ 的

温度进行, 优选 20-55℃, 特别优选 40-50℃。

根据本发明, 嵌段缩合在 25-100℃ 的优选温度进行, 优选 40-70℃, 特别优选 50-65℃。

在本发明的制备方法中, 此外, 基于组合物, 可以向嵌段单元组成的混合物中, 或在嵌段单元部分水解之后, 或在嵌段缩合之后, 加入 0-10wt%, 优选 2-6wt%, 特别优选 4-5wt% 的至少一种润湿助剂。这可以有利地影响活性成分中氟官能基团的取向, 特别是在应用中。特别优选的润湿助剂是聚醚硅氧烷或丁基乙二醇。

在另一个制备本发明的组合物或嵌段缩合物的方法中, 在制备期间, 优选向嵌段单元的混合物中, 或在嵌段单元部分水解之后, 或在嵌段缩合之后, 加入无机或有机颗粒。在这里合适的方法, 基于组合物, 使用 0-10wt%, 特别优选 1-15wt%, 尤其是 5-10wt% 的上述纳米尺度到微米尺度的颗粒, 对于这个掺入工艺通常使用良好且彻底的混合。

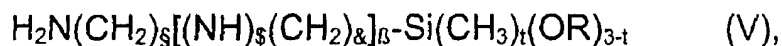
制备本发明的组合物或嵌段缩合物的另一个方法有利地是, 每摩尔嵌段缩合物, 以 Si 计算, 向嵌段单元 F, 或向由嵌段单元 F 和 P、Q 和/或 PQ 组成的混合物中, 或在所述嵌段单元部分水解之后, 或在嵌段缩合之后, 加入 0.001-10mol, 优选 0.005-5mol, 特别优选 0.01-1mol, 非常特别优选 0.05-0.5mol 的四烷氧基硅烷, 尤其是四乙氧基硅烷, 并使反应继续进行。

在本发明的方法中, 嵌段缩合反应的产物也可以在 25-65℃ 优选 40-55℃ 的温度下在搅拌下继续反应 5 分钟-5 小时, 优选 15 分钟-2 小时, 并且这一般可产生在室温基本上更稳定的嵌段单元缩合状态, 即使是延长至 2 两个月或更长的时间。

在本发明的方法中, 也可以在嵌段缩合之后或在继续反应之后从体系中除去一些醇, 例如通过减压蒸馏, 合适的是在 20-40℃ 的温度。但是, 也可以向嵌段缩合反应的本发明的产物中加入醇和/或水。

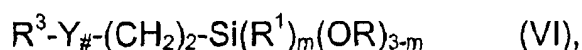
制备本发明的组合物或者嵌段缩合物的起始组分可以有利地按如下方法制造:

嵌段单元 F 优选可通过混合
-a1) 至少一种通式(V)的氨基烷基硅烷



其中 $0 < s \leq 6$, $0 < t \leq 6$, $s=0$ 如果 $s = 0$ 那么 $B = 1$, $s = 1$ 如果 $s > 0$, 那么 $B = 1$ 或 2 , $t = 0$ 或 1 , R 是直链、环状或支化的具有 1-4 个碳原子的烷基基团,

5 和至少一种通式(VI)的氟有机硅烷

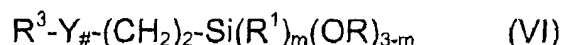


其中 R^3 是直链、环状或支链的单、寡或多氟化的具有 1-13 个碳原子的烷基或单、寡或多氟化的芳基, Y 是 CH_2 、 O 或 S 基团, 其中
10 $\# = 0$ 或 1 , R^1 是直链、环状或支链的具有 1-8 个碳原子的烷基, $m = 0$ 或 1 , 和 R 是直链、环状或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基,

上述两种硅烷的摩尔比为 $\geq 0.29:1$, 特别优选为 $0.3:1-2:1$, 尤其是 $0.33:1-0.5:1$, 任选加入有机或无机酸, 优选盐酸、甲酸或乙酸, 此处存在的氨基的期望中和度特别是 100%, 任选用至少一种醇稀释,
15 优选甲醇、乙醇或正丙醇或异丙醇, 和每摩尔使用的硅烷组分的 Si 加入 $0.5-150\text{mol}$ 的水, 进行至少部分水解并共缩合而制备。任选地, 然后可以从体系中除去过量的醇, 和 pH 可以调节到 < 11 。这通常给出随机分布的共缩合物的混合物, 即优选 F 给出的一种类型的嵌段单元。

在另一个优选的方法中, 嵌段单元 F 可通过如下方法制造

20 -a2)任选用至少一种醇, 优选甲醇、乙醇或正丙醇或异丙醇稀释至少一种通式(VI)的氟有机硅烷

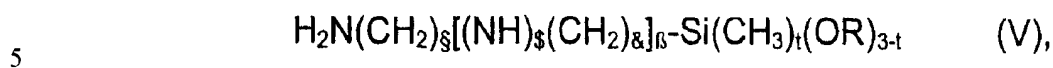


其中 R^3 是直链、环状或支链的单、寡或多氟化的具有 1-13 个碳
25 原子的烷基或单、寡或多氟化的芳基, Y 是 CH_2 、 O 或 S 基团, 其中 $\# = 0$ 或 1 , R^1 是直链、环状或支链的具有 1-8 个碳原子的烷基, $m = 0$ 或 1 , 和 R 是直链、环状或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基,

每摩尔使用的硅烷组分的 Si 加入 $0.5-100\text{mol}$ 的水, 和加入有机或无机酸, 优选盐酸、甲酸或乙酸, 特别是每摩尔使用的硅烷的 Si

0.1-3mol, 进行至少部分水解并缩合。

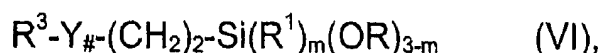
在另一个优选的方法中, 嵌段单元 F 可通过如下方法制造
-a3)混合至少一种通式(V)的氨基烷基硅烷



其中 $0 \leq \S \leq 6$, $0 \leq \& \leq 6$, $\S=0$ 如果 $\S = 0$ 那么 $\beta = 1$, $\S = 1$ 如果 $\S > 0$, 那么 $\beta = 1$ 或 2 , $t = 0$ 或 1 , R 是直链、环状或支化的具有 1-4 个碳原子的烷基基团,

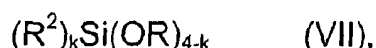
和至少一种通式(VI)的氟有机硅烷

10



其中 R^3 是直链、环状或支链的单、寡或多氟化的具有 1-13 个碳原子的烷基或单、寡或多氟化的芳基, Y 是 CH_2 、O 或 S 基团, 其中 $\# = 0$ 或 1 , R^1 是直链、环状或支链的具有 1-8 个碳原子的烷基, $m =$
0 或 1 , 和 R 是直链、环状或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基,

和至少一种通式 VII 的烷氧基硅烷



其中基团 R^2 相同或不同, 并且 R^2 是直链、环状或支链的具有 1-
18 个碳原子的烷基, $k = 0$ 或 1 或 2 , 和 R 是直链、环状或支链的具有 1-4 个碳原子的烷基,

以摩尔比 $\geq 0.29:1$, 优选 $0.3:1-4:1$ 进行混合, 其中氟有机与烷氧基硅烷的摩尔比优选为 $1:0-1:5$, 尤其是 $1:0.001-1:1$, 每摩尔存在的硅烷混合物的硅烷组分加入 $0.12-1\text{mol}$ 有机或无机酸, 优选盐酸、甲酸或乙酸, 任选用至少一种醇稀释, 优选甲醇、乙醇或正丙醇或异丙醇,
和每摩尔使用的硅烷组分的 Si 加入 $0.5-150\text{mol}$ 的水, 进行至少部分水解并共缩合。

在另一个优选的方法中, 嵌段单元 Q、P 和/或 QP 通过如下方法制造

-b1)用醇稀释至少一种四烷氧基硅烷，每摩尔烷氧基硅烷加入 0.5-30mol 的水，进行水解和缩合，从而得到 Q 表示的嵌段单元，或

5 -b2)用醇稀释至少一种上述式 VII 的烷基烷氧基硅烷，其中 $k=1$ 或 2，每摩尔烷氧基硅烷加入 0.5-30mol 的水，进行水解和缩合，从而得到 P 表示的嵌段单元，或

-b3)为制备嵌段单元 QP，以 0.5:1-10:1 的摩尔比使用至少一种四烷氧基硅烷和至少一种通式 VII 其中 $k=1$ 或 2 的烷基烷氧基硅烷，任选地用醇稀释该混合物，加入酸和 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅烷进行水解和共缩合，

10 或

-通过如下方法将四烷氧基硅烷缩合到嵌段单元 P 上:用醇稀释作为初始进料的 1mol 嵌段单元 P，以嵌段单元 P 的硅氧烷的 Si 计算，每摩尔嵌段单元 P 的 Si 加入 0.5-10mol 的四烷氧基硅烷，加入酸和 0.5-150mol 的水，进行部分水解和缩合，

15 或

-通过如下方法将至少一种烷基烷氧基硅烷缩合到嵌段单元 Q 上:用醇稀释作为初始进料的 0.5-10mol 的嵌段单元 Q，以嵌段单元 Q 的硅氧烷的 Si 计算，加入 1mol 至少一种通式 VII 的烷基烷氧基硅烷，以及加入酸和 0.5-150mol 的水，进行部分水解和缩合，

20 或

-通过如下方法缩合嵌段单元 P 和 Q:任选地用醇稀释摩尔比，各种情况下都基于它们的 Si 含量，为 1:10-2:1 的作为初始进料的由 b2)组成的嵌段单元 P 和由 b1)组成的嵌段单元 Q 的混合物，每摩尔存在的硅氧烷混合物的 Si 加入 0.5-30mol 的水，进行水解和嵌段缩合。

25 b1)和 b3)的反应合适地在室温和约 60℃之间的稳定进行，b2)的反应合适地在 0-60℃进行，此处 b2)中的水解时间通常比 b1)的时间短约 75%。此处的 pH 应一直是 1-5，优选 1.5-2.5。

下列式 VI 的氟有机硅烷优选用于制备所述嵌段单元:

$\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

此外使用的式 V 的氨基烷基硅烷优选包括 3-氨基丙基三甲氧基硅烷, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷, N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷, 具有游离三氨基烷基官能的烷氧基硅烷, 非排他性实例是 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2]_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2]_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 尤其是 DYNASYLAN[®] TRIMO, 和由至少两种氨基烷基硅烷组成的混合物。

也优选下列的式 VII 的烷氧基硅烷: 四甲氧基硅烷, 四乙氧基硅烷, 四正丙基硅烷, 甲基三甲氧基硅烷, 甲基三乙氧基硅烷, 正丙基三甲氧基硅烷, 正丙基三乙氧基硅烷, 异丁基三甲氧基硅烷, 异丁基三乙氧基硅烷, 正辛基三甲氧基硅烷, 异辛基三乙氧基硅烷, 十六烷基三甲氧基硅烷, 十六烷基三乙氧基硅烷, 十八烷基三甲氧基硅烷和十八烷基三乙氧基硅烷, 这只是提到了少数烷氧基硅烷。

在本发明的方法中其它用于制备嵌段单元 F 的优选起始组分是 EP 1101787A, EP 0846716A 和 EP 0846717A 的教导所给出的那些, 上述这些引用的全部内容在这里纳入本专利申请的公开之中。

可用于本发明制备方法中的其它嵌段单元 Q 包括聚硅酸烷基酯, 即低聚硅酸酯, 尤其是聚硅酸乙基酯, 例如 DYNASIL[®] 40, DYNASIL[®] MKS 或 DYNASIL[®] GH2。

此外本专利申请公开中的嵌段单元 P 或 QP 优选分别包括 EP 0716127A, EP 1205505A, EP 0518056A, EP 0814110A, EP 1205481A, EP 0675128A 给出的共缩合物和缩合物。

因此本发明还提供了制备本发明的组合物或嵌段缩合物的方法, 所述方法包括使嵌段单元 F 与嵌段单元 Q、P 和/或 QP 反应, 或与有机硅烷/有机硅氧烷混合物反应, 所述有机硅烷/有机硅氧烷混合物含有至少一种上述可水解的嵌段单元, 所述反应通过以下步骤进行

-c1)任选地用醇稀释嵌段单元 F，加入有机或无机酸和 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，因此所使用嵌段单元发生至少部分水解，然后加入嵌段单元 Q 和嵌段单元 P，并使混合物反应，

或

5 -c2)任选地用醇稀释嵌段单元 F，与 Q、P 和/或嵌段单元 QP 混合，然后加入有机或无机酸，使用 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，进行部分水解和嵌段缩合，

或

10 -c3)任选地用醇稀释嵌段单元 F，加入有机或无机酸和 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，进行至少部分水解，加入嵌段单元 QP 并使混合物反应，

或

15 -c4)任选地用醇稀释嵌段单元 Q、P 和/或 QP，加入有机或无机酸和 0.5-1.5mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，和进行至少部分水解，然后加入嵌段单元 F 和 0-148.5mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，

或

20 -c5)任选地用醇稀释嵌段单元 F，与 0.5-150mol 的水/每摩尔使用的硅氧烷的 Si，混合以及与有机或无机酸混合，然后加入四烷氧基硅烷，并使混合物反应。

下面的方法通常用于实施制备本发明的嵌段缩合物或包含至少一种本发明的嵌段缩合物的本发明组合物的方法：

通常将至少一种分别来自 Q 或 QP，P 以及 Q 和 P 的嵌段单元用作初始进料。该混合物也可以用溶剂稀释，任选用相应的醇。如果此
25 处使用的嵌段单元在此阶段不是以至少部分水解的状态存在，所使用的含烷氧基的嵌段单元应该合适地在良好和彻底的混合和温度控制下通过可控的加入酸和水进行至少部分水解。然后加入含氟有机基团和含烷氧基或羟基基团的嵌段单元 F 或包含嵌段单元 F 的适当混合物，并进行嵌段缩合。所述嵌段缩合也通常在带有温度控制和任选加入润
30 湿助剂的可控方式下进行。在嵌段缩合期间也可以加入单体四烷氧基硅烷。从产品混合物中也可以除去至少一部分溶剂或醇。

然而实施本发明方法的另一个程序使用由要使用的各个初始嵌段

单元组成的混合物作为初始进料，任选进行稀释，并且如果需要加入酸和水进行可控的水解和嵌段缩合。

然而实施本发明反应的另一个方法首先进行嵌段单元 F 的可控预水解，然后分别使用 Q 或 QP 以及 Q 和 P 类型的嵌段单元进行嵌段缩合。

尤其是如该方法的 c5)方案所示，也可以省略任何用于制造 Q 的单独的合成步骤，因为在水或者水和酸的存在下四烷氧基硅烷是具有高度反应性的混合物，在这些条件下四烷氧基硅烷水解非常迅速并缩合，即形成嵌段单元 Q。在嵌段单元 F 和 F、P 和/或 PQ 分别以及水和任选的酸被用作初始进料以后，因此可以直接使用四烷氧基硅烷来实施嵌段缩合。

当在本发明方法的各种方案中进行水解、缩合或嵌段缩合时各个反应混合物通常控制的 pH 值通常为 1-6，优选 1-4。

因此上述本发明方法的方案通常得到本发明嵌段缩合物的混合物或组合物，所述混合物或组合物可以稳定存储几个月，并且有利地可以直接或者在用水和/或醇稀释后施用到基质上，所述基质例如玻璃，陶瓷或混凝土。施用方法的实例是抛光施用，喷雾施用，喷射施用，刮刀施用，刷子施用，展涂施用或浸渍施用。涂层可然后进行干燥并例如任选在 60-300℃ 进行后续热处理，即烘烤。

本发明还提供了本发明的嵌段缩合物或包含至少一种本发明嵌段缩合物的本发明组合物，或可由本发明方法得到的嵌段缩合物或组合物，或由本发明方法制造的嵌段缩合物或组合物，作为易洁应用和/或防腐应用试剂，或在用于易洁应用和/或防腐应用的试剂中，或在涂料、油墨和清漆中的有利用途。

本发明还提供了本发明的嵌段缩合物或包含至少一种嵌段缩合物的本发明组合物，或可由本发明方法得到或由本发明方法制造的所述物质，作为制备权利要求 30 的试剂的起始材料的用途，并且此处有利地本发明组合物或嵌段缩合物也可以与其它制剂混合，例如与清漆混合。

本发明还提供了可通过使用本发明的嵌段缩合物，本发明的组合物或本发明的试剂得到的涂层，其中本发明的成分直接，以组合物的形式，或以试剂的形式施用到基质表面，并进行固化。这有利地得到

了约 1-400 μ m 的层厚。本发明涂层的特征在于耐化学品性，特别是对于稀酸、碱性溶液和溶剂，耐磨性和耐候性，以及耐沸水性。这些涂层也可以带来显著的防腐改进。这些涂层的特征还在于在易洁应用中对表面的优异粘附，即它们具有排斥油、水和污染的性能，尤其是用于防涂抹，在作为防涂抹剂或防涂抹涂料的应用中。尤其是 Q 基涂料，特征在于对基质的优异粘附和突出的耐磨性。

因此本发明还提供了表面涂覆了权利要求 32 的涂料的物品，例如在光滑或多孔的基质表面上带有本发明涂料的那些物品，尤其是金属，铝，铝合金，铜，铜合金，铁，铁合金，特别是钢，钢套，玻璃，特别是平板玻璃，建筑物玻璃正面，挡风玻璃，和混凝土，例如钢筋混凝土，混凝土构件，建筑物正面，砖石建筑，砂石，硅酸钙砖，陶瓷，例如烧成砖，屋瓦，墙面砖，釉面，石头，例如大理石，板岩，花岗岩，和合成石头，合成材料，例如聚合物，如聚氨酯，聚碳酸酯，和天然材料，例如木材和纤维素。向已提前合适地清洁过的基质表面施用所述涂料的优选方法是抛光，喷雾施用，喷射施用，刮刀施用，刷子施用，展涂施用或浸渍施用，通常接着进行简单干燥。

下述实施例进一步说明本发明但不限制本发明的主题。

实施例

20 本发明实施例 1

在带有磁力搅拌器的 1l 混合器中加入 50g 乙醇，21.6g DYNASIL[®]A(原硅酸四乙基酯)，和 2.0g 甲酸(85% 浓度)作为初始进料。在 50-56 $^{\circ}$ C 在搅拌下在约 10 分钟的时间内计量加入 178.8g 水。1.5 小时后，加入 14.4g MTES(甲基三甲氧基硅烷)，并将混合物在约 65 $^{\circ}$ C 搅拌 45 分钟。然后加入 133.2g DYNASYLAN[®]F8815(含有基团摩尔比 R^f:R^a 为 3:1 的氟烷基/氨基烷基/烷氧基基团和羟基基团的水基有机硅氧烷)，将混合物在 58-64 $^{\circ}$ C 搅拌 15 分钟。这得到了可以稳定两个月以上的清澈至轻微不透明的溶液。

30 本发明实施例 2

在柔和地搅拌下向实施例 1 的制剂中逐滴加入 1.7g DUPONT 3417B-N Teflon 分散体，所述分散体是 60% 浓度的水性分散体，0.2 μ m

PTFE 颗粒，碱性，含有表面活性剂，然后搅拌继续 5-10 分钟。这得到了轻微浑浊的溶液。

本发明的实施例 3

5 在带有磁力搅拌器的 1l 混合器中加入 105.6g 乙醇，14.4g DYNASIL[®]A(原硅酸四乙基酯)，和 4.0g 甲酸(85% 浓度)作为初始进料。在 42-50℃ 在搅拌下在约 10 分钟的时间内计量加入 400.0g 水。1.5 小时后，加入 9.6g MTES(甲基三甲氧基硅烷)，并将混合物在约 65℃ 搅拌 45 分钟。然后加入 266.4g DYNASYLAN[®]F8815，将混合物在
10 58-64℃ 搅拌 15 分钟。这得到了可以稳定两个月以上的清澈至轻微不透明的溶液。

本发明实施例 4

将 10wt% 的 DYNASYLAN[®]F8800(含有基团摩尔比 R^f:R^a 为 1:2
15 的氟烷基/氨基烷基/烷氧基基团和羟基基团的醇基有机硅氧烷)与 86.5wt% 的水和 0.5wt% 的 37% 浓度盐酸混合，然后在搅拌下加入 1.8wt% 的原硅酸四乙基酯(DYNASIL[®]A)，并继续搅拌混合物 15 分钟。然后缓慢计量加入 1.2wt% 的 MTES 并在室温搅拌约 2 小时。得到的溶液开始是清澈的，然后变为乳色至胶态的。该溶液在这种形态下可以
20 稳定约 1 年而不沉淀。

对比实施例 A

将 10wt% 的 DYNASYLAN[®]F8800 在水中和 0.5wt% 的 37% 浓度盐酸混合。然后将混合物在室温搅拌 2 小时，即按照 EP 0960921A 进
25 行。该溶液是清澈至轻微胶态的。该制剂在玻璃上得到的涂层只具有比较低的耐磨性，参见表 1。

本发明实施例 5

在 85.5g 水中的 10g DYNASYLAN[®]F8800 用作初始进料，混入 1g
30 37% 浓度盐酸，然后在搅拌下加入 1.8g 原硅酸四乙基酯(DYNASIL[®]A)，并将混合物继续搅拌 15 分钟。

本发明实施例 6

在带有磁力搅拌器的 1l 混合器中加入 204g 水和 2g 甲酸(85% 浓度)作为初始进料。在 32-56℃ 在搅拌下在约 20 分钟的时间内计量加入 21.6g DYNASIL® A。1 小时后,快速计量加入 14.5g MTES,并将混合物在约 60℃ 搅拌半小时。然后加入 133g DYNASYLAN® F8815,并将混合物继续搅拌 1.5 小时。然后加入 24g Levasil® (200nm 颗粒),搅拌混合物 20 分钟。在该工艺期间让制剂冷却。在施用该制剂之前应该使得到的溶液过滤通过波形过滤器。得到的溶液轻微浑浊。

10 本发明实施例 7

通过与实施例 6 类似的步骤制备溶液,但还向制剂中加入 5wt% 的丁基乙二醇。这通过减缓交联取得了氟烷基基团在后面基质上的更好的取向。

15 本发明实施例 8

本发明实施例 1-6 和对比实施例 A 的试剂的应用实施例

将上述制剂施用到玻璃组成的测试样本上。玻璃板的尺寸为 0.15m × 0.15m。所述测试样本已经提前用公知的方法除去了污物和油脂。

所述制剂用 35μm 刮刀以液膜形式施用,并修匀三次。制备的平均层厚为约 1-400μm。在施用工艺中涂料溶液的平均消耗量是 22.3g/m²。

涂覆工艺后,所述玻璃板在室温固化 3 天。

涂层的性能测试

25 为评估涂层,进行了如下性能测试,参见表 1:

1. 用于评估“易洁”涂料对光滑无机表面化学键合的耐磨性测试

施用的设备包括来自 GARDNER 的耐磨性测试仪,带有搅拌棒的 250ml 玻璃烧杯,磁力搅拌器和天平。

30 耐磨性测试[改进的 Erichsen 测试(DIN 53778, Part 2),其中用研磨海绵代替刷子]在采用 Glitzi 研磨海绵并且 1kg 重量施加到 7.5cm × 10.4cm 面积上的情况下进行。在这里机械系统的滑动平行于基质。一次往复运动称为一个循环。去离子水用作润滑剂。

在耐磨性测试开始之前，首先用水测定了新涂覆地玻璃板的接触角(“未处理”)。每 5000 个循环之后，都通过测量接触角确定涂层的疏水性能。应注意确保在耐磨性测试期间在表面上总是存在足量的水。

5 使用 Krüss G10 接触角测定设备通过在表面上不同位置的 6 次单独测量测定水的接触角(DIN 828)。从单独的值计算平均值(测量值)。当接触角<80℃时将停止使用术语易洁性能。

2. 十字切口硬度:

使用 DIN EN ISO 2409 方法来确定并评估涂层的硬度。

10

表 1:

本发明实施例 1-6、对比实施例 A 和参照样本的涂料材料的性能测试结果:

实施例 制剂	基质	“未处理” 接触角 [度]	“摩擦后” 接触角 [度]	十字切口 硬度
1	玻璃	111	100	2HS
2	玻璃	108	100	-
3	玻璃	112	104	-
3	木材 (刨花板)	136	-	-
3	聚氨酯	113	-	-
3	皮革	117	-	-
3	铝	90	-	-
A	玻璃	106	58	-
4	玻璃	101	90	-
5	玻璃	97	86	-
6	玻璃	91	90	9HS
未涂覆的 参照样品	玻璃	15	15	-

15

表 1 表明为处理的平板玻璃的接触角是大约 15 度。与此相反，基质上未处理的涂层的接触角为 90-136 度。在实施研磨步骤后(“摩擦后”)，接触角比未处理的状态小。但是，可以看到，对于本发明实施例 1-5，只减小约 10%，与对比实施例 A 减小约 40% 形成对比。因此，当与可比较的现有技术进行对比时本发明的易洁涂层具有显著改进的耐磨性。

本发明实施例 9

a)从以下物质制备水溶性嵌段缩合物:氨基烷基三烷氧基硅烷，氟烷基三烷氧基硅烷，四烷氧基硅烷和烷基三烷氧基硅烷

制备嵌段单元 1(由氨基硅烷和氟硅烷组成的共缩合物):

将 77.8g 氨基丙基三乙氧基硅烷和 412.5g DYNASYLAN®F 8261 混合并将温度控制到约 60℃。然后在 5 分钟的时间内将 20.9g 水计量加入。在约 80℃在回流下水解和共缩合继续进行 5 小时。然后在约 50℃在约 10 分钟的时间内计量加入 20.9g 甲酸(85wt% 水溶液)。继续将混合物温度控制在约 80℃4 小时。

制备嵌段单元 2(由四烷氧基硅烷和烷基三烷氧基硅烷组成的共缩合物):

7.4g 甲酸和 1351.5g 水用作初始进料。在约 40℃在 1 分钟的时间内加入由 82.5g 四乙氧基硅烷和 27.5g 甲基三乙氧基硅烷组成的混合物。将混合物加热至约 75℃，发生轻微回流。在约 75℃硅烷单元的水解和共缩合继续进行 6 个小时。

在将嵌段单元 2 冷却至 35℃后，在两分钟的时间内将嵌段单元 1 加入。这得到了乳状混合物。然后将该混合物加热到约 50℃，通过蒸馏桥(distillation bridge)在 150-120mbar 的压力下将水解醇除去。用 4 部分水代替在蒸馏期间除去的蒸馏液的量，该量是 136.3g，所以反应容器内容物的重量几乎保持为常数。蒸馏在 7 小时内完成。仍留在反应容器中的液体是不透明的并可稳定存储几个月。其可以用作具有排斥油、水、污染性能的浸渍材料，以及用作涂料和油墨，例如用于多孔，无机结构材料。

b)a)材料的使用

使用 HVLP 设备以约 100g/m² 的消耗率将 a)的产品喷雾施用到混

凝土测试样本的光滑模制侧，在室温干燥约½小时(约 20℃，约 50 % 相对湿度)。然后使用 HVLP 喷雾枪以约 20g/m² 的消耗率将 a) 的产品再次喷雾施用到上述预处理的混凝土表面上。在此阶段混凝土面板已经显现出疏水性能，因此用刷子使形成的微小液滴铺展开以得到均匀的液膜。干燥(½小时，20℃，50 % 相对湿度)后，使用 HVLP 工艺向混凝土面板施加另外的 20g/m² 的 a) 的产品。再次用柔软的刷子使形成的微小液滴铺展开以得到均匀的液膜。在干燥和固化(16 小时，60℃)后对混凝土表面进行评估，并对防涂抹性进行评估。颜色变深了一些，虽然轻微但却是视觉可觉察的。表面光滑无粘性。所施加的毡尖笔痕迹(Edding 3000)可用乙醇从表面上除去，不留下残余物。被处理基质的外观和感觉完全令人满意并且具有防涂抹性能。

c)对比实施例:现有技术共缩合物的使用

使用 HVLP 设备以约 100g/m² 的消耗率将 EP 1101787A1 实施例 1 的产品喷雾施用到混凝土测试样本的光滑模制侧，在室温干燥约½小时(约 20℃，约 50 % 相对湿度)。然后使用 HVLP 喷雾枪以约 20g/m² 的消耗率将该产品再次喷雾施用到上述预处理的混凝土表面上。在此阶段混凝土面板已经显现出疏水性能，因此用刷子使形成的微小液滴铺展开以得到均匀的液膜。干燥(½小时，20℃，50 % 相对湿度)后，使用 HVLP 工艺向混凝土面板施加另外的约 20g/m² 的产品。再次用柔软的刷子使形成的微小液滴铺展开以得到均匀的液膜。在干燥和固化(16 小时，60℃)后对混凝土表面进行评估。明显可看到颜色加深。表面光滑但却有粘性。因此有污物颗粒积聚在粘性表面上的危险。所施加的毡尖笔痕迹(Edding 3000)可用乙醇从表面上除去，不留下残余物。被处理基质的外观和感觉并不理想，但防涂抹性能完全令人满意。