



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104471003 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

---

(21) 申请号 201380039302. 3 (51) Int. Cl.  
C09D 183/04(2006. 01)  
(22) 申请日 2013. 07. 08 C08K 9/06(2006. 01)  
(30) 优先权数据  
12184348. 6 2012. 09. 14 EP  
(66) 本国优先权数据  
PCT/CN2012/001034 2012. 08. 02 CN  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2015. 01. 23  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2013/064362 2013. 07. 08  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02014/019809 EN 2014. 02. 06  
(71) 申请人 荷兰联合利华有限公司  
地址 荷兰鹿特丹  
(72) 发明人 李金勇 郭建 陶庆胜  
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001  
代理人 韦欣华 徐厚才

权利要求书2页 说明书15页

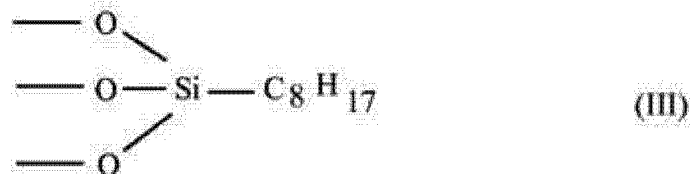
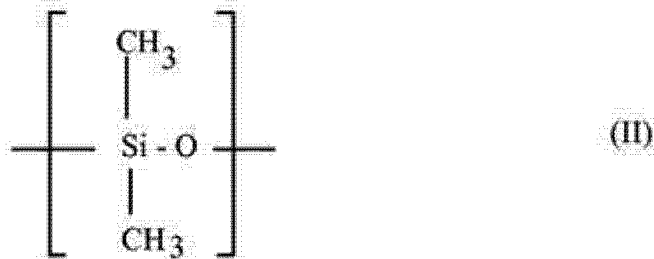
---

(54) 发明名称  
疏水性涂层

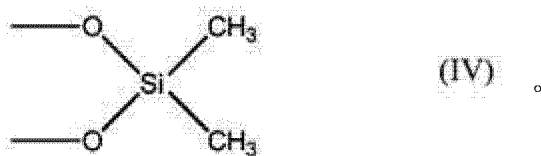
(57) 摘要

公开了能够获得疏水性涂层的组合物。所述组合物包含:(a) 疏水性胶粒;(b) 具有四个羟基配体的第一水解的季硅烷和/或其低聚物;(c) 具有至少两个羟基配体和至少一个疏水性配体的第二水解的季硅烷和/或其低聚物;和(d) 溶剂。

1. 能够获得疏水性涂层的组合物,该组合物包含:
  - a) 疏水性胶粒;
  - b) 具有四个羟基配体的第一水解的季硅烷和 / 或其低聚物;
  - c) 具有至少两个羟基配体和至少一个疏水性配体的第二水解的季硅烷和 / 或其低聚物;和
  - d) 溶剂。
2. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述胶粒为疏水性改性的二氧化硅粒子,优选疏水性改性的煅制二氧化硅粒子。
3. 如权利要求 2 所述的组合物,其中所述二氧化硅粒子包含至少一个如下基团:



或



4. 如前述权利要求任一项所述的组合物,其中所述第一水解的季硅烷可从具有式  $(\text{R}^1)_4\text{Si}$  的第一季硅烷前体水解,其中各  $\text{R}^1$  独立地选自烷氧基和卤素。
5. 权利要求 4 所述的组合物,其中所述第一季硅烷前体包括四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、四溴硅烷、四氯硅烷、或其混合物。
6. 如前述权利要求任一项中所述的组合物,其中所述第二水解的季硅烷可从具有式  $(\text{R}^1)_{4-m}\text{Si}(\text{R}^2)_m$  的第二季硅烷前体水解,其中:
  - 各  $\text{R}^1$  独立地选自烷氧基和卤素;
  - $\text{R}^2$  选自烷基、烯基、氟烷基、氟烯基、芳基、氟芳基和其组合;和
  - $m = 1$  或  $2$ 。

7. 如权利要求 6 所述的组合物,其中  $R^2$  包含至少 2 个碳原子,优选地  $R^2$  为  $C_3-C_{30}$ 。
8. 如权利要求 6 或权利要求 7 中所述的组合物,其中  $m = 1$ 。
9. 如前述权利要求任一项所述的组合物,其中所述第一水解的硅烷与第二水解的硅烷的重量比为至少 1:1,优选 2:1 至 50:1。
10. 如前述权利要求任一项所述的组合物,其中所述组合物包含占该组合物的 0.1 至 10 重量 % 的量的疏水性胶粒。
11. 如前述权利要求任一项所述的组合物,其中该组合物包含占该组合物 0.001 至 10 重量 % 的总量的第一水解的硅烷和第二水解的硅烷。
12. 如前述权利要求任一项所述的组合物,其中所述溶剂包含极性有机溶剂,优选地其中所述极性有机溶剂包含  $C_1-C_4$  醇。
13. 如前述权利要求任一项所述的组合物,其中所述溶剂包含水,优选地其中所述溶剂包含占该组合物 5 至 50 重量 % 的水。
14. 在表面上形成疏水性涂层的方法,该方法包括将权利要求 1 至 13 任一项的组合物施加于该表面并将该组合物干燥以获得疏水性涂层。
15. 处理硬表面的方法,其包括:
  - I. 通过权利要求 14 的方法在所述表面上形成疏水性涂层;
  - II. 使污垢和 / 或污渍沉积在所述涂层上;然后
  - III. 将所述表面清洁以除去所述污垢和 / 或污渍。
16. 如权利要求 15 所述的方法,其中步骤 III 包括将权利要求 1 至 13 任一项所述的组合物施加于所述表面。
17. 可通过权利要求 14 的方法获得的疏水性涂层,其中所述涂层具有至少  $110^\circ$  的对水的接触角、小于  $45^\circ$  的对水的滑动角、或这两者。
18. 如权利要求 1 至 13 任一项所述的组合物的制备方法,其中该方法包括如下步骤:
  - (i) 形成包含水、第一季硅烷前体和第二季硅烷前体的反应混合物;
  - (ii) 水解所述反应混合物中的第一和第二季硅烷前体以提供所述第一和第二季水解的硅烷和 / 或其低聚物;和
  - (iii) 将所述反应混合物与所述疏水性胶粒合并。
19. 如权利要求 18 所述的方法,其中在步骤 (ii) 之前或期间进行步骤 (iii)。

## 疏水性涂层

### 发明领域

[0001] 本发明涉及施加于表面以在其上形成疏水性涂层的组合物。特别地,本发明涉及包含疏水性胶粒、水解的硅烷和溶剂的此类组合物。

### [0002] 发明背景

干旱、不良灌溉和不足的管道系统只是导致某些地区水短缺的原因。水短缺能够造成严重的社会问题,例如健康问题,其是在不存在足够量水的情况下不充分的清洁应用的直接结果。

[0003] 已经对用有限量的水清洁表面作出努力。事实上,已经研究了试图模拟荷叶表面的表面清洁。例如,芋头叶已经用作可以起到荷叶作用的聚苯乙烯结构的模板。此类结构可以用于具有超疏水性的涂层。因此,需要具有难于润湿的表面的制品,即具有疏水性表面的制品,因为当存在低量水时它们具有自清洁性。此外,施加之后,此类涂层获得对于消费者而言使清洁更容易且更快的表面。

[0004] 尽管需要疏水性和特别是超疏水性表面,但导致形成此类表面的组合物可能难于制造并且能够导致形成具有差的自清洁性的表面,例如是其过低的特征接触角的直接结果。此外,没有提供用于形成不改变处理过的表面的外观的超疏水性涂层的可行方法。

[0005] 对于开发导致形成具有对抗水的高接触角的表面的疏水性涂层越发有兴趣。

[0006] US 6,210,750 (SAMSUNG CORNING CO LTD) 公开了由一种方法制备的防水玻璃,该方法包括:(a) 通过在水存在下在碱性条件下水解和缩聚有机溶剂中的烷氧基硅烷,然后在酸性条件下处理所述胶体二氧化硅悬浮液制备胶体二氧化硅悬浮液,以获得包含交联球形二氧化硅粒子和线性聚硅氧烷的二氧化硅分散体,(b) 合并所述二氧化硅分散体和由乙酸和醇构成的混合溶剂以获得涂层组合物,(c) 在玻璃基材表面上施加所述涂层组合物以从其形成二氧化硅层,(d) 热处理所述二氧化硅层以在所述玻璃基材上提供二氧化硅薄膜,和(e) 在所述二氧化硅薄膜上施加防水剂以提供防水玻璃。

[0007] H. M. Shang 等人,“Optically transparent superhydrophobic silica-based films”, *Thin Solid Films*, 2005, 472, 37-43 公开了通过溶胶-凝胶处理和自组装(SA)获得的光学透明的超疏水性二氧化硅基薄膜。在溶胶-凝胶处理期间通过认真控制各种二氧化硅前体的水解和缩合反应,通过调节溶胶-凝胶的微结构获得需要的表面粗糙度,而通过表面缩合反应,通过引入单层完成表面化学的改性。

[0008] 在上述两个公开中,教导了在用二氧化硅薄膜涂布之后施加表面改性处理的附加步骤(例如通过氟烃的表面缩合)从而实现需要的防水性。

[0009] B. J. Basu 等人,“Effect of microstructure and surface roughness on the wettability of superhydrophobic sol-gel nanocomposite coatings”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2010, 56, 278-286 公开了通过喷射包含分散在溶胶-凝胶基质(采用酸催化的四乙氧基硅烷或甲基三乙氧基硅烷制备)中的疏水性改性二氧化硅纳米粒子的前体混合物制造的溶胶-凝胶纳米复合涂层。

[0010] 上述公开教导了使用厚度为 15-20  $\mu\text{m}$  和 / 或具有相对大量的二氧化硅胶粒的薄

膜。此类性质可能不适合其中需要透明的或至少半透明的涂层的应用。

[0011] 本发明人已经意识到需要形成不改变它们施加在其上的表面的外观的涂层。另外,本发明人意识到需要用于形成此类涂层并可以从易获得的和 / 或安全的材料配制的组合物从而使该组合物可以由家庭消费者使用。因此,本发明涉及用于获得包含由特定类型的水解硅烷交联的胶粒的疏水性涂层的组合物。通过合并所述胶粒、水解硅烷和溶剂制备固化形成需要的涂层的组合物而制备本发明的涂层。此类组合物可以采用相对安全的溶剂(如醇和 / 或水性溶剂)配制并通常能够固化以获得至少半透明并通常透明和 / 或持久性的涂层。

#### [0012] 测试和定义

##### 疏水性

出于本发明的目的,“疏水性”用于描述被吸引到并倾向于被油(优先于水)溶解的分子或分子的部分,或具有针对水的大于  $90^\circ$  的接触角的表面。本文所使用的“高疏水性(Ultrahydrophobic)”是指具有针对水的大于  $110^\circ$  的接触角和小于  $45^\circ$  的滑动角。本文所使用的“超疏水性(Superhydrophobic)”是指具有针对水的至少  $140^\circ$  的接触角和小于  $20^\circ$  的滑动角。本文使用的接触角是指水 / 蒸汽界面满足在  $25^\circ\text{C}$  温度下的固体表面的角。这样的角可以采用测角器或其他水滴形分析系统测量。本文使用的滑动角是指在  $25^\circ\text{C}$  下  $5\ \mu\text{l}$  水滴滑动的表面的倾斜角。

##### [0013] 低聚物

出于本发明的目的,“低聚物”是指由几个单体单元,例如 2 至 100 个,更优选 2 至 60 个单体单元构成的分子。

##### [0014] 水解

出于本发明的目的,“水解”是指与水反应。本文中的“可水解的”是指可以与水反应的化合物。“水解的”是指所述化合物是另一化合物(前体)与水的反应产物。

##### [0015] pH

本文中提及的 pH 值在  $25^\circ\text{C}$  的温度下测量。

##### [0016] 透射比

本文中引用的透射比的值在  $550\ \text{nm}$  波长下测定并如下测量:

- 将透射比为 89.0% 的未涂布载玻片当作基材。
- 将组合物涂抹在所述载玻片的一侧上以提供约  $2.86 \times 10^{-4}\ \text{mg}/\text{mm}^2$  的均匀涂层。
- 将所述涂层固化 10 min 或直到其形成粘结薄膜。
- 将所述涂布的载玻片放置在紫外可见光分光仪(例如 Perkin-Elmer Lambda 650S)

中并在  $25^\circ\text{C}$  下测量透射比。

[0017] 透射比在本文中用作透明度的量度,并因此应该在  $550\ \text{nm}$  下不存在任何可评估吸光度的发色团的情况下测定。

##### [0018] 粒度

本文中所使用的粒度是指粒子直径,除非另外说明。直径是指在未形成严格定义的球的情况下粒子或附聚物上的平均最大可测量距离。对于多分散样品,直径是指例如使用动态光散射(参见国际标准 ISO 13321)和仪器如 Zetasizer Nano™ (Malvern Instruments Ltd, UK) 测量的 z- 平均粒度。

[0019] “一级粒度”是指在非附聚状态下的粒子直径。

[0020] 折光指数

折光指数在 25°C 的温度和 589 nm 的波长下引用。

[0021] 杂项

除了在实施例中,或在以其它方式明确表示的情况下,本说明书中表示材料的量或反应条件、材料的物理性质和 / 或用途的全部数字都可以任选地理解为被词语“约”修饰。

[0022] 除非另外说明,否则所有的量都以总组合物的重量计。

[0023] 应该注意的是在规定任何值的范围时,可以将任何特定的上限值与任何特定的下限值结合。

[0024] 为了避免麻烦,词语“包含”是指“包括”而非必须是指“由…构成”或“由…组成”。换言之,所列举的步骤或选项不需要是穷举的。

[0025] 尽管可能出现的权利要求并非多项从属或具有冗余性 (redundancy) 的事实,但在本文中出现的本发明的公开内容被认为以彼此多项从属的方式涵盖权利要求中出现的全部实施方案。

[0026] 在某一特征针对本发明的特定方面公开(例如本发明的组合物)时,此类公开也被认为适用于本发明的任何其他方面(例如本发明的方法),加上必要的变更。

[0027] 发明概述

在第一方面,本发明提供了能够获得疏水性涂层的组合物,该组合物包含:

- a) 疏水性胶粒;
- b) 具有四个羟基配体的第一水解的季硅烷和 / 或其低聚物;
- c) 具有至少两个羟基配体和至少一个疏水性配体的第二水解的季硅烷和 / 或其低聚物;和
- d) 溶剂。

[0028] 在本发明的第二方面,提供了用于在表面上形成疏水性涂层的方法,该方法包括将第一方面的任何实施方案的组合物施加到所述表面并干燥所述组合物以获得所述疏水性涂层。

[0029] 在本发明的第三方面,提供了通过第二方面的方法的任何实施方案获得和 / 或可获得的疏水性涂层。

[0030] 在本发明的第四方面,提供了用于制备第一方面的任何实施方案的组合物方法,其中所述方法包括如下步骤:

- (i) 形成包含水、第一季硅烷前体和第二季硅烷前体的反应混合物;
- (ii) 水解所述反应混合物中的第一和第二季硅烷前体以提供所述第一和第二季硅烷和 / 或其低聚物;和
- (iii) 将所述反应混合物与所述疏水性胶粒合并。

[0031] 在考虑下文的详述和实施例之后会更容易地看出本发明的所有其他方面。

[0032] 详述

关于可以在本发明中使用的疏水性胶粒类型的唯一限制是该类型的疏水性胶粒可以用于适合消费者使用的组合物中以形成疏水性涂层。本发明人已经发现在本发明的组合物中存在粒子提高了最终涂层组合物的疏水性。在不希望受理论束缚的情况下,发明人相信

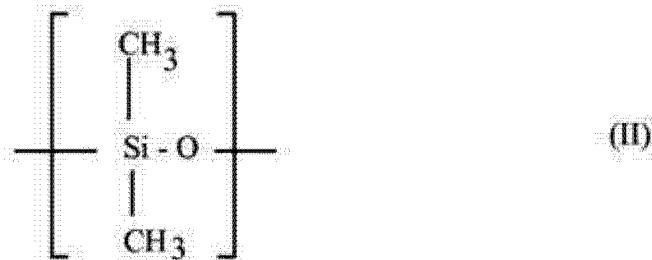
这可能由于所述粒子赋予涂层的结构以及它们的固有疏水性表面性质。

[0033] 合适的疏水性胶粒的实例包括例如金属盐,特别是金属氧化物的胶粒。合适的金属氧化物包括例如二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ), 二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ), 氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 二氧化锆 ( $\text{ZrO}_2$ ), 二氧化锡 ( $\text{SnO}_2$ ), 氧化锌 ( $\text{ZnO}$ ), 氧化铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 和其混合物。更优选的是具有疏水性改性的表面的金属氧化物。

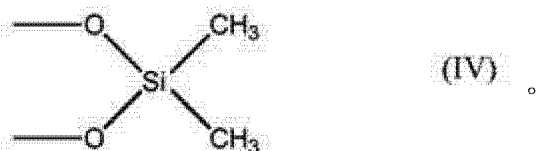
[0034] 特别优选的是疏水性改性的二氧化硅粒子,由于它们与硅烷良好的相容性。

[0035] 适合在本发明中使用的示例性二氧化硅基粒子包含至少 25 重量% 二氧化硅 (即氧化硅), 优选至少 50 重量% 的二氧化硅, 最优选至少 75 重量% 至 100 重量% 的二氧化硅, 基于粒子的总重量计并包括其中涵盖的全部范围。

[0036] 示例性的疏水性改性二氧化硅包括包含至少一个如下基团的那些:



或



[0037] 在一个通常优选的实施方案中,所使用的二氧化硅基粒子是已经被疏水性改性的热解法制备的二氧化硅 (即煅制二氧化硅)。不希望受理论束缚,本发明人相信煅制二氧化硅的分层结构有助于组合物制备疏水性涂层的能力。

[0038] 此类二氧化硅在例如美国专利 No. 7,282,236 中描述并由供应商如 Evonik Degussa GmbH 以名称 Aerosil<sup>®</sup> R812, R812S, R202, MS202, R974, R972 和 R805 商购获得。特别优选的是包含由式 (I)、式 (III) 或其组合表示的基团的二氧化硅。例如以名称 Aerosil<sup>®</sup> R805 售卖辛基硅烷类型和包含由式 (III) 表示的基团的二氧化硅,例如以名称 Aerosil<sup>®</sup> R812S 售卖六甲基二硅氮烷类型并包含由 (I) 表示的基团的二氧化硅。

[0039] 在本发明中使用的胶粒的尺寸没有特别限定省去了 (save) 所述粒子必须是胶体。然而,优选的是所述粒子的尺寸低于 500 nm 以避免最终涂层过于不透明。更优选地,所述粒度为 1 至 250 nm。另外或或者,所述粒子的一级粒度为 0.1 至 100 nm,更优选 1 至

50 nm, 最优选 3 至 13 nm。

[0040] 所述组合物优选包含 0.1 至 10 重量%, 更优选 0.25 至 5 重量%, 最优选 1 至 3 重量% 的量的胶粒, 基于组合物的总重量计并包括本文中涵盖的全部范围。

[0041] 本发明中的第一水解的季硅烷为具有四个羟基配体的硅烷。第一水解的季硅烷的两个或更多个硅醇基团可以缩合在一起形成低聚物。然而, 这种缩合不应该导致过度聚合, 否则所述硅烷可能不会良好地分散并甚至可能沉淀。

[0042] 通常, 所述第一水解的季硅烷可以从具有式  $(R^1)_4Si$  的第一季硅烷前体水解。  $R^1$  代表可以水解成羟基的配体。  $R^1$  可以例如选自烷氧基、卤素等。

[0043] 本发明中使用的第一季硅烷前体的实例包括包含四乙氧基硅烷(也称为正硅酸四乙酯或 TEOS)、四甲氧基硅烷(也称为正硅酸四甲酯或 TMOS)、四丙氧基硅烷(也称为正硅酸四丙酯或 TPOS)、四丁氧基硅烷(也称为正硅酸四丁酯或 TBOS)、四溴硅烷、四氯硅烷或其混合物。在更优选的实施方案中, 所述第一季硅烷前体包含 TEOS, TBOS 或其混合物。

[0044] 例如适合在本发明中使用的季硅烷前体包括来自 Shanghai Chemical Reagent Co. Ltd (China) 的 TEOS 和 / 或来自 Sigma-Aldrich (Germany) 的 TBOS。

[0045] 本发明中的第二水解的季硅烷为具有至少两个羟基配体和至少一个疏水性配体的硅烷。所述第二水解的季硅烷的两个或更多个硅醇基团能够缩合在一起形成低聚物。另外或或者, 第二水解的季硅烷的硅醇基团可以与第一水解的季硅烷的硅醇基团缩合以形成混合的低聚物。然而, 这种缩合不应该导致过度聚合, 否则所述硅烷可能不能良好地分散并甚至可能沉淀。

[0046] 所述第二水解的季硅烷的一个或多个疏水性配体优选独立地选自烷基、烯基、氟烷基、氟烯基、芳基、氟芳基和其组合。因此, 第二水解的季硅烷可以由具有式  $(R^1)_{4-m}Si(R^2)_m$  的第二季硅烷前体水解, 其中:

- 各  $R^1$  独立地选自烷氧基和卤素;
- $R^2$  选自烷基、烯基、氟烷基、氟烯基、芳基、氟芳基和其组合; 和
- $m = 1$  或  $2$ 。

[0047] 为了提供最大疏水性, 优选的是  $R^2$  包含至少 2 个碳原子, 更优选至少 3 个碳原子, 还更优选至少 4 个碳原子, 甚至更优选至少 5 个碳原子, 最优选至少 6 个碳原子。较长碳链可能却负面影响硅烷的稳定性和 / 或可能有损其缩合成凝胶或薄膜的能力。因此, 优选的是  $R^2$  包括少于 30 个碳原子, 更优选少于 25 个, 最优选少于 20 个碳原子。出于类似的原因, 另外或或者, 优选的是在所述第二水解的硅烷上只有一个配体为疏水性的, 即  $m = 1$ 。

[0048] 在最优选的实施方案中,  $R^2$  为烷基, 特别是  $C_5-C_{20}$  烷基。

[0049] 在本发明中使用的第二季硅烷前体的实例包括含有如下物质的那些: 苯基三甲氧基硅烷, 苯基三乙氧基硅烷, 苯基三氯硅烷, 苄基三甲氧基硅烷, 苄基三乙氧基硅烷, 苄基三氯硅烷, 苯乙基三甲氧基硅烷, 苯乙基三乙氧基硅烷, 苯乙基三氯硅烷, 丁基三甲氧基硅烷, 丁基三乙氧基硅烷, 丁基三氯硅烷, 环己基三甲氧基硅烷, 环己基三乙氧基硅烷, 环己基三氯硅烷, 十六烷基三甲氧基硅烷, 十六烷基三乙氧基硅烷, 十六烷基三氯硅烷, (十三氟 -1, 1, 2, 2- 四氢 - 辛基) 三甲氧基硅烷, (十三氟 -1, 1, 2, 2- 四氢 - 辛基) 三乙氧基硅烷, (十三氟 -1, 1, 2, 2- 四氢 - 辛基) 三氯硅烷, 戊基三甲氧基硅烷, 戊基三乙氧基硅烷, 三氯戊基硅烷, 己基三甲氧基硅烷, 己基三乙氧基硅烷, 三



氯己基硅烷, 庚基三甲氧基硅烷, 庚基三乙氧基硅烷, 三氯庚基硅烷, 辛基三甲氧基硅烷, 辛基三乙氧基硅烷, 三氯辛基硅烷, 癸基三甲氧基硅烷, 癸基三乙氧基硅烷, 三氯癸基硅烷, 十二烷基三甲氧基硅烷, 十二烷基三乙氧基硅烷, 三氯十二烷基硅烷, 十八烷基三甲氧基硅烷, 十八烷基三乙氧基硅烷, 三氯十八烷基硅烷, 或其混合物。

[0050] 更优选地, 所述第二季硅烷前体选自戊基三甲氧基硅烷, 戊基三乙氧基硅烷, 三氯戊基硅烷, 己基三甲氧基硅烷, 己基三乙氧基硅烷, 三氯己基硅烷, 庚基三甲氧基硅烷, 庚基三乙氧基硅烷, 三氯庚基硅烷, 辛基三甲氧基硅烷, 辛基三乙氧基硅烷, 三氯辛基硅烷, 癸基三甲氧基硅烷, 癸基三乙氧基硅烷, 三氯癸基硅烷, 十二烷基三甲氧基硅烷, 十二烷基三乙氧基硅烷, 三氯十二烷基硅烷, 十六烷基三甲氧基硅烷, 十六烷基三乙氧基硅烷, 十六烷基三氯硅烷, 十八烷基三甲氧基硅烷, 十八烷基三乙氧基硅烷, 三氯十八烷基硅烷, 或其混合物。

[0051] 例如, 适合在本发明中使用的第二季硅烷前体包括己基三甲氧基硅烷, 十二烷基三甲氧基硅烷, 三氯十二烷基硅烷, 和 / 或十八烷基三乙氧基硅烷, 它们全部可商购自 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd (Japan)。

[0052] 本发明人发现在本发明的组合物中包含第一水解的硅烷能够提供具有优异牢固性, 例如在耐刮和 / 或耐磨方面的涂层。然而, 所述第一水解的硅烷相对亲水, 因此本发明人已经发现需要引入由于存在一个或多个疏水性配体而相对更加疏水性的第二水解的硅烷。令人惊讶地, 即使所述第一水解的硅烷的相对疏水性, 但本发明人已经发现甚至大比例的第一水解的硅烷也可以用于所述组合物而不损失其获得疏水性涂层的能力。例如, 在所述组合物中的第一水解的硅烷与第二水解的硅烷的重量比可以为至少 1:1, 更优选至少 2:1, 还更优选至少 3:1, 最优选至少 4:1。然而, 为了最终涂层的疏水性最大化, 优选的是在所述组合物中的第一水解的硅烷与第二水解的硅烷的重量比为不大于 100:1, 更优选不大于 50:1, 还更优选不大于 20:1, 最优选不大于 10:1。

[0053] 本发明人也已经发现需要相对低的总量的硅烷以提供既疏水性又牢固的组合物。此外, 在所述组合物中过量的硅烷可以导致所述硅烷的过早缩聚和 / 或沉淀。例如, 所述组合物可以包含占所述组合物的不多于 10 重量 %、更优选不多于 7 重量 %、还更优选不多于 5 重量 %、甚至更优选不多于 2 重量 %、甚至还更优选不多于 1 重量 %、最优选不多于 0.2 重量 % 的总量的第一水解的硅烷和第二水解的硅烷。总硅烷的最少量 (第一水解的硅烷的量加上第二水解的硅烷的量) 为所述组合物的优选至少 0.001 重量 %、更优选至少 0.005 重量 %、还更优选至少 0.01 重量 %、最优选至少 0.02 重量 %。

[0054] 除了所述胶粒和硅烷之外, 所述组合物还包含溶剂。溶剂通常构成所述组合物的余量, 但任意的成分如着色剂、防腐剂等还可以存在于所述组合物中。所述组合物可以包含例如 50 至 99.9 重量 %, 更优选 70 至 99 重量 %, 还更优选 80 至 98 重量 %, 最优选 90 至 97 重量 % 的量的溶剂。

[0055] 优选的是挥发性溶剂 (即在 25°C 下具有可测量蒸汽压的溶剂)。优选的是具有在 25°C 下至少等于纯水的蒸汽压的溶剂。挥发性溶剂是优选的, 因为其快速蒸发的倾向, 所以留下由二氧化硅基粒子、第一水解的硅烷和第二水解的硅烷构成 (或至少基本构成) 的涂层。所述硅烷可以在干燥过程期间聚合并经历所谓的溶胶 - 凝胶过渡。不希望受理论束缚, 本发明人相信硅烷在最终涂层组合物中的聚合可能部分地有助于其优异的牢固性。

[0056] 偶尔地,一些溶剂可以保持在所述涂层中,并因而在这些情况下防止不期望的不透明度,优选的是使用具有接近于硅烷的折光指数的溶剂。因此,优选的是所述溶剂具有 1.2 至 1.6,更优选 1.3 至 1.5 的折光指数。

[0057] 特别优选的溶剂为极性有机溶剂,更优选  $C_1$ - $C_4$ 醇,由于其相对安全性和高挥发性。所述溶剂最优选包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇或其混合物。

[0058] 另外或或者,所述溶剂可以包含水,优选的量为所述组合物重量的至少 5%,更优选至少 10%,还更优选至少 15%,最优选至少 20%。然而,水具有差的与疏水性粒子的相容性,因此优选的是所述组合物中水的量不大于所述组合物重量的 80%,更优选不大于 70%,还更优选不大于 50%,最优选不大于 30%。

[0059] 有利地,极性有机溶剂可用于改善疏水性粒子与水的相容性。因此,在一个实施方案中,所述溶剂包含极性有机溶剂(特别是  $C_1$ - $C_4$ 醇)和水。更优选地,所述溶剂以 100:1 至 1:10,甚至更优选 20:1 至 1:2,还更优选 10:1 至 1:1 并最优选 5:1 至 2:1 的溶剂:水的重量比包含极性有机溶剂和水。

[0060] 在某些实施方案中,特别是在所述组合物用作硬表面清洁组合物时,优选的是包括在制剂中包含表面活性剂。因此,所述组合物优选包含表面活性剂。所述表面活性剂可以为阴离子型、非离子型、阳离子型、两性型、两性离子型或其混合物。然而,我们发现阳离子型表面活性剂特别是可用于本发明的组合物中,而不影响所述组合物形成疏水性涂层的能力。因此,所述表面活性剂优选包含阳离子型表面活性剂,更优选地,所述组合物中至少 50%总重量的表面活性剂为阳离子型表面活性剂,还更优选至少 75 重量%,最优选 80 至 100 重量%。

[0061] 优选的阳离子型表面活性剂为季铵盐。更优选地,所述阳离子型表面活性剂具有式  $N^+R^3R^4R^5R^6$ ,其中  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ 和  $R^6$ 独立地为 ( $C_1$ 至  $C_{30}$ ) 烷基或苄基。优选地, $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ 和  $R^6$ 的一个、两个或三个独立地为 ( $C_4$ 至  $C_{30}$ ) 烷基和一个或多个其他的  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ 和  $R^6$ 基团为 ( $C_1$ - $C_6$ ) 烷基或苄基。

[0062] 最优选的阳离子型表面活性剂选自鲸蜡基-三甲基溴化铵 (CTAB)、鲸蜡基-三甲基氯化铵 (CTAC)、山嵛基-三甲基氯化铵 (BTAC)、硬脂基三甲基氯化铵 (STAC)、苄基二甲基十四烷基氯化铵 (BDMTAC) 和其混合物。

[0063] 阴离子型表面活性剂通常可以破坏所述组合物形成疏水性涂层的能力。因此,优选的是所述表面活性剂(当存在时)基本上不含阴离子型表面活性剂。更优选地,所述组合物中少于 10%的总重量的表面活性剂为阴离子型表面活性剂,还更优选少于 5 重量%,最优选所述组合物中 0 至 1%的表面活性剂为阴离子型表面活性剂。

[0064] 通常,所述组合物包含 0.01 至 4 重量%的量的表面活性剂。然而,甚至对于阳离子型表面活性剂,在一些情况下,高含量能够干扰所述组合物形成疏水性涂层的能力。因此,优选的是所述组合物包含所述组合物重量的少于 1%,更优选少于 0.7%,甚至更优选少于 0.5%,最优选 0.05 至 0.3%的表面活性剂。

[0065] 在一些实施方案中,所述组合物可以基本上不含表面活性剂。更优选地,此类组合物包含所述组合物重量的少于 0.01%,最优选 0 至 0.001%的表面活性剂。

[0066] 本发明的组合物可以具有任何合适的 pH。然而,我们已经惊奇地发现所述组合物的稳定性是最好的,如果它们并非过于酸性。因此,优选的是,所述组合物的 pH 为 5 至 10,

更优选 6 至 8。

[0067] 本发明的组合物用于制备疏水性涂层。用于在表面上制造疏水性涂层的方法优选包括将所述组合物施加于表面并使该组合物干燥的步骤。所述硅烷可以(进一步)在干燥过程期间聚合并经历所谓的溶胶-凝胶过渡。不希望受到理论束缚,本发明人相信在最终涂层组合物中的硅烷的聚合可能部分地有助于其优异的牢固性。

[0068] 通常,在干燥之后,所述涂层包含该涂层重量的少于 30%,更优选少于 20%,还更优选少于 10%,最优选 0.001 至 5% 的溶剂。

[0069] 所述涂层是疏水性的。在一些情况下,例如所述涂层可以为高疏水性的,或甚至超疏水性的。更优选地,所述涂层可以具有对水的至少  $145^\circ$  或甚至  $150$  至  $160^\circ$  的接触角。另外或或者,所述涂层可以具有对水的少于  $15^\circ$  或甚至  $0.1$  至  $10^\circ$  的滑动角。

[0070] 所述涂层通常为至少半透明的并通常是透明的。例如,所述涂层具有至少 80%,更优选至少 85%,最优选 87 至 95% 的透射比的值。

[0071] 本发明的组合物优选适合处理硬表面,特别是帮助硬表面清洁或防垢。出于本发明的目的,“硬表面”是指包含硬材料例如玻璃、涂釉陶瓷、金属、石头、塑料、漆、木材、或其组合的任何表面。通常,在住户中,所述硬表面包括玻璃、厨房、浴室、洗手间、家具、地板等。

[0072] 当由所述组合物处理硬表面时,处理硬表面的任何一般方式是可接受的。通常,由所述组合物处理硬表面的方式为将所述组合物喷涂到所述硬表面上,或由浸渍有所述组合物的擦拭物擦拭所述硬表面,或将所述组合物倾倒在所述硬表面上,或其组合。优选地,处理硬表面的方式为将所述组合物喷涂在硬表面上,和/或由浸渍有所述组合物的擦拭物擦拭硬表面。当喷涂用于处理硬表面时,如何喷涂所述组合物没有限制。通常,用于硬表面清洁产品的喷涂瓶是有利的。当采用擦拭处理硬表面时,擦拭物包括机织或非织造布、天然或合成海绵或海绵片,“橡胶滚轴”材料、纸巾等是合适的。所述擦拭物可以干浸渍或更优选以湿形式浸渍。

[0073] 然而,不受任何特定理论或解释束缚,我们相信所述组合物使其通过沉积水解的季硅烷和/或其低聚物和疏水性粒子在硬表面上起作用,从而形成附着于硬表面的疏水层。所述层可以改善耐沉积污垢和/或污渍的能力或至少使此类物质更易于除去。

[0074] 因此,在用所述组合物处理表面之后,用于处理硬表面的方法可以任选地还包括使污垢和/或污渍沉积的步骤。因此,当随后根据本发明的方法清洁所述硬表面时会容易地除去污垢或污渍。同时,本发明的组合物还优选在随后的清洁期间施加于所述硬表面。任选地,采用所述组合物处理硬表面,之后可以优选用水进行冲洗步骤。

[0075] 因此,用于处理硬表面的最优选方法包括:

- I. 在所述表面上形成所述疏水性涂层;
- II. 使污垢和/或污渍沉积在所述涂层上;然后
- III. 清洁所述表面以除去所述污垢和/或污渍。

[0076] 本发明还可以提供其他其他益处,例如长久持续的清洁、较少努力的清洁、较低的表面腐蚀、清洁期间较少噪音、和/或抗刮划性。本发明的其他方面包括在硬表面清洁操作中获得一个或多个这些其他益处的方法和/或所述组合物在制造产品的方法中用于提供任何的一种或多种本发明所述的此类益处的用途。

[0077] 本发明的污垢和污渍可以包括住户中通常遇到的任何类型的污垢和污渍,有机或

无机来源,无论肉眼可见或不可见,包括脏污的固体碎片和 / 或带有细菌或其他病原体。特别地,根据本发明的方法和组合物可以用于处理易于遭遇脂肪或油脂污垢和污渍的表面。

[0078] 本发明的组合物可以任何方便的方式制备。合适地,然而,所述组合物通过包括如下步骤的方法制备:

(i) 形成包含水、第一季硅烷前体和第二季硅烷前体的反应混合物;

(ii) 水解所述反应混合物中的第一和第二季硅烷前体以提供所述第一和第二季水解的季硅烷和 / 或其低聚物;和

(iii) 合并所述反应混合物和所述疏水性胶粒。

[0079] 当形成包含水和季硅烷前体的反应混合物时,对于混合水和季硅烷前体的顺序没有限制。可以将水加入季硅烷前体,或将季硅烷前体加入水中。通常地,搅拌用于得到水和季硅烷前体的良好混合。

[0080] 类似地,对于合并所述反应混合物与所述疏水性胶粒的顺序没有限制。然而,在优选的实施方案中,步骤 (iii) 在步骤 (ii) 之前或期间进行,因为所述胶粒可以这种方式在水解过程期间以更大或更小的程度与硅烷相互作用。特别地,在所述胶粒包括二氧化硅时,这可能导致水解的硅烷与所述胶粒的一些键合,因为我们已经发现如果以这种方式制备组合物,则最终涂层的耐久性得到改善(尽管具有轻微的透明度损失)。因此,在特别优选的实施方案中,所述方法包括如下步骤:

A) 提供包含疏水性改性的胶粒二氧化硅、第一季硅烷前体、第二季硅烷前体和水的反应混合物;然后

B) 在所述反应混合物中水解所述第一和第二季硅烷前体以提供所述第一和第二季水解的季硅烷和 / 或其低聚物。

[0081] 在所述反应混合物中过量的硅烷可能导致硅烷的过早缩聚和 / 或沉淀。例如,所述混合物可以包含第一季硅烷前体和第二季硅烷前体,总量为所述混合物重量的不多于 10%,更优选不多于 7%,还更优选不多于 5%,甚至更优选不多于 2%,最优选不多于 1%。总硅烷的最少量(第一季硅烷前体的量加上第二季硅烷前体的量)优选为所述混合物重量的至少 0.001%,更优选至少 0.005%,还最优选至少 0.01%,最优选至少 0.02%。

[0082] 所述混合物中第一季硅烷前体与第二季硅烷前体的重量比可以例如为至少 1:1,更优选至少 2:1,还更优选至少 3:1,最优选至少 4:1。另外或或者,所述混合物中第一季硅烷前体与第二季硅烷前体的重量比可以例如不大于 100:1,更优选不大于 50:1,还更优选不大于 20:1,最优选不大于 10:1。

[0083] 季硅烷前体的水解可以在所述混合物为酸性或碱性时进行。为了避免过度聚合,所述混合物优选是酸性的。更优选地,所述混合物的 pH 值为 2 至 7,最优选为 3 至 5。所述混合物的 pH 越低,季硅烷前体的水解越快。对于用于调节所述混合物的 pH 的酸没有限制,例如可以使用盐酸、硫酸、柠檬酸、草酸或其组合。

[0084] 如果所述混合物在水解步骤期间为酸性的,则在该水解步骤之后,优选将所述混合物的 pH 调节至 5 至 10,更优选 6 至 8。

[0085] 所述反应混合物可以另外包含极性有机溶剂。

[0086] 所述组合物可以任何形式包装,但优选作为常规的硬表面处理或清洁产品包装。优选的包装为喷涂施用器。也可以是泵分散器(无论喷涂或非喷涂泵)和倾倒施加(瓶等)。

也可以采用所述组合物浸渍擦拭物。

[0087] 提供下文的实施例以帮助理解本发明。提供所述实施例并非限定权利要求的范围。

## 实施例

### [0088] 材料

- Aerosil®R812S 为由 Evonic AG 供应的六甲基二硅氮烷 - 改性的二氧化硅粒子 (平均一级粒度 7 nm)。

- RHODORSIL® BP9400 为来自 Bluestar Silicones 的烷基聚硅氧烷低聚物。

- HTS 为来自 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 的己基三甲氧基硅烷。

- DTS 为来自 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 的正十二烷基三甲氧基硅烷。

- TEOS 为来自 Sinopharm Chemical Reagent Co. 的正硅酸四乙酯。

- CTAB 为来自 Rhodia 的鲸蜡基 - 三甲基氯化铵。

- CTAC 为来自 Clariant 的鲸蜡基 - 三甲基氯化铵。

- BTAC 为来自 KCI Limited 的山嵛基 - 三甲基氯化铵。

- STAC 为来自 Clariant 的硬脂基三甲基氯化铵。

[0089] 除了另外说明,所有其他材料为分析纯级别。

### [0090] 粒子-硅烷分散体的制备

通过共水解和缩合两个硅烷前体—TEOS 和具有疏水性配体的硅烷 (HTS 或 DTS)—制备溶胶。所述硅烷在室温 (25°C) 搅拌 30 min 下分散于醇 (乙醇和 / 或异丙醇) 溶剂和水中。然后,在室温搅拌 3 h 下将盐酸 (36.5 wt%) 添加至所述溶液中以引起硅烷的水解和缩合并制备基质溶胶组合物。

[0091] 在声处理 15 min 下将疏水性煅制二氧化硅粒子 (Aerosil®R812S) 添加至基质溶胶 (如上制备)。除非另外说明,否则使用氨 (25 wt%) 将制备的水解硅烷 / 二氧化硅分散体的 pH 调节至约 7~8 准备使用。

[0092] 在表面活性剂包含在所述组合物中时,可以在如上制备之后将其添加至所述分散体。

### [0093] 涂层的制备

选择载玻片作为模型基材。将移液管用于以可控制量将分散体滴加在所述载玻片上。在所述分散体滴加在目标表面上之后,用移液管的端部将所述组合物铺展在所述表面上以确保均匀涂布。对于喷涂,将广泛用于家庭护理或个人护理产品的触发器 - 喷涂器用于将所述组合物施加在表面上。在所述分散体喷涂在目标表面上之后,将纸巾或布用于擦拭目标表面从而使涂层均匀并除去过量的分散体。

[0094] 在将所述分散体施加在所述基材上之后,使溶剂在室温下蒸发 (常规蒸发时间为 10-15 min)。预期所述硅烷在基材表面上经历进一步缩聚以在干燥期间形成耐久性涂层,同时使二氧化硅粒子嵌入所得网络中。

### [0095] 涂层标准

- 将液滴形状的分析体系 100 (DSA 100, Krüss) 用于测量接触角和滑动角。使用施加于各薄膜的 5 个不同点的约 5  $\mu$ L 的去离子水滴,将具有最大 90° 的视野的倾斜台最大负荷的 DSA 100 用于滑动角测试,对全部的 5 个液滴的滑动角取平均值。

- 通过紫外可见分光仪 (Perkin-Elmer Lambda 650S) 测量涂层的可见光透射比。

[0096] 如 M. H. Bles 等人 (*Thin Solid Film*, 359, 1) 所述, 使用具有 Scotch 600 胶带 (3M) 的拉拔测试方法测定薄膜的耐久性。

#### [0097] 实施例 1

该实施例证实具有疏水性配体 (HTS) 的硅烷的存在和量对涂层性质的影响。

[0098] 在本文中, 没有在涂布之前将非煅制二氧化硅粒子添加至所述组合物。

[0099] 表 1 列出测试的溶胶的组成和由该溶胶制备的涂层的接触角。

[0100] 表 1

样品	TEOS (wt%)	HTS (wt%)	水 (wt%)	HCl* (wt%)	异丙醇 (wt%)	接触角** (度)
1	5.9	0.00	10.6	1.2	至 100	24.0 ± 0.9
2	5.8	0.96	10.5	1.2	至 100	114.5 ± 1.4
3	5.8	1.9	10.4	1.2	至 100	106.0 ± 1.2
4	5.7	2.8	10.3	1.2	至 100	106.0 ± 2.1
5	5.7	3.7	10.2	1.2	至 100	107.1 ± 2.3
6	5.6	4.6	10.1	1.2	至 100	101.5 ± 1.0

\* 提供的量为 36.5 wt% 水溶液的量。

\*\* 提供的误差为 95% 置信区间。

[0101] 该数据显示, 在不存在 HTS 下 (样品 1), 所述涂层不是疏水性的。添加至少少量的 HTS (样品 2) 使得形成疏水性涂层。进一步提高 HTS 的量 (样品 3 至 6) 没有提高薄膜的疏水性, 事实上可能稍微降低疏水性。

#### [0102] 实施例 2

该实施例证实水的量对涂层性质的影响 (再次, 在涂布之前不添加煅制二氧化硅粒子至所述组合物)。

[0103] 表 2 列举测试的溶胶的组成和从该溶胶制备的涂层的接触角。

[0104] 表 2

样品	TEOS (wt%)	HTS (wt%)	水 (wt%)	HCl* (wt%)	异丙醇 (wt%)	接触角** (度)
7	6.5	1.06	0.0	1.4	至 100	96.0 ± 0.8
8	5.8	0.96	10.5	1.2	至 100	114.5 ± 1.4
9	5.3	0.86	18.8	1.1	至 100	105.6 ± 0.9
10	4.8	0.78	25.8	1.0	至 100	110.0 ± 2.1
11	4.4	0.73	31.7	0.9	至 100	101.8 ± 1.7

\* 提供的量为 36.5 wt% 水溶液的量。

\*\* 提供的误差为 95% 置信区间。

[0105] 该数据示出不添加额外的水 (即除了盐酸溶液中的水之外), 导致形成只是稍微疏水性的薄膜 (样品 7)。添加约 10 至约 26 wt% 的量的水 (样品 8 至 10) 提供更疏水性的薄膜。然而, 水量提高至高于 30 重量 % (样品 11) 没有进一步提高所述薄膜的疏水性, 事实上可能稍微降低疏水性。

#### [0106] 实施例 3

该实施例证实疏水性粒子的量对于涂层性质的影响。

[0107] 采用表 3 中提供的组成制备基质溶胶。

[0108] 表 3

基质溶胶	TEOS (wt%)	乙醇 (wt%)	HCl* (wt%)	DTS (wt%)	水 (wt%)
A	0.18	至 100	0.075	0.034	0.38
B	0.12	至 100	0.075	0.022	0.25
C	0.059	至 100	0.075	0.011	0.13
D	0.030	至 100	0.075	0.006	0.063

\* 提供的量为 36.5 wt% 水溶液的量。

[0109] 然后,将所述基质溶胶用于制备具有不同含量的疏水性煅制二氧化硅粒子(Aerosil®R812S)的分散体。由这些分散体制成的涂层的接触角和透明度总结于表 4 中。

[0110] 表 4

样品	基质溶胶	煅制二氧化硅 (wt%)	接触角*(度)	透射比(%)
12	A	0.00	108.6 ± 0.9	92
13	A	0.25	122.3 ± 3.2	82
14	A	0.50	133.9 ± 2.2	82
15	A	1.00	152.7 ± 2.1	85
16	A	1.50	150.7 ± 3.0	78
17	A	2.00	148.5 ± 2.7	87
18	A	2.50	153.3 ± 4.5	89
19	B	0.00	107.1 ± 1.0	90
20	B	0.25	141.2 ± 2.2	86
21	B	0.50	139.8 ± 1.9	88
22	B	1.00	135.5 ± 3.3	89
23	B	1.50	149.9 ± 2.4	85
24	B	2.00	147.4 ± 1.5	90
25	B	2.50	155.2 ± 2.7	89
26	C	0.00	107.4 ± 1.1	88
27	C	0.25	140.3 ± 5.0	88
28	C	0.50	143.7 ± 3.7	87
29	C	1.00	150.6 ± 2.1	87
30	C	1.50	153.9 ± 1.1	87
31	C	2.00	155.5 ± 3.1	89
32	C	2.50	156.7 ± 1.7	87
33	D	0.00	108.7 ± 0.9	91
34	D	0.25	128.8 ± 4.1	89
35	D	0.50	143.2 ± 3.2	89
36	D	1.00	152.0 ± 3.0	84
37	D	1.50	150.8 ± 1.7	88
38	D	2.00	152.5 ± 4.0	86
39	D	2.50	152.9 ± 2.5	88

\* 提供的误差为 95% 置信区间。

[0111] 该数据显示当将二氧化硅粒子加入所述溶胶时,这些粒子极大地提高最终涂层的疏水性。当仅添加 0.25 wt % 的二氧化硅粒子时,由基质溶胶 B 制备的涂层的接触角达到高于 140°。一般趋势是接触角随着添加的煅制二氧化硅的量增加而增大。当二氧化硅粒子含量高于 1.0 wt% 时,大部分涂层显示出超疏水性并具有非常低的滑动角(低于 8°)。当所述分散体中二氧化硅粒子含量为 2 至 2.5 wt% 时,接触角增加到接近或超过 150°,当玻璃仅倾斜至约 2 至 5° 时,5 μl 水滴从表面滚离。

[0112] 涂层的透明性的定量特征在于涂层在 550 nm 波长下的透射比。未涂布的载玻片的透射比为 89.0%。因此,表 4 中的数据显示出所有涂层都具有相近的或总透明度。这些涂

层的透射比为 78% 至 92%。令人惊讶地,一些样品显示出比空白玻璃更大的可见光透射比。然而,一些样品示出比空白玻璃差的透射比。通常,由基于溶胶 B、C 或 D 的分散体制成的涂层显示出最好的透明度。这可能因为较高的基质溶胶 A 中的总硅烷量导致获得高含量的交联聚硅烷和较大尺寸的二氧化硅粒子的附聚物。

#### [0113] 实施例 4

该实施例证实溶剂类型对涂层性质的影响。

[0114] 采用表 5 中提供的组成制备基质溶胶。

[0115] 表 5

基质溶胶	TEOS ( $\mu\text{l}$ )	乙醇 (ml)	异丙醇 (ml)	HCl* ( $\mu\text{l}$ )	DTS ( $\mu\text{l}$ )	水 ( $\mu\text{l}$ )
E	20	20	--	10	4	40
F	20	--	20	10	4	40

\* 提供的量为 36.5 wt% 水溶液的量。

[0116] 然后,将所述基质溶胶用于制备具有不同含量的疏水性煅制二氧化硅粒子 (Aerosil®R812S) 的分散体。由这些分散体制成的涂层的接触角和透明度总结于表 6 中。

[0117] 表 6

样品	基质溶胶	煅制二氧化硅 (wt%)	接触角*(度)	透射比 (%)
40	E	0.25	131.3 $\pm$ 3.5	86
41	E	0.50	137.3 $\pm$ 2.7	88
42	E	1.00	146.5 $\pm$ 2.2	89
43	E	1.50	149.9 $\pm$ 1.7	85
44	E	2.00	147.4 $\pm$ 2.0	90
45	E	2.50	155.2 $\pm$ 2.1	89
46	F	0.25	135.2 $\pm$ 4.1	86
47	F	0.50	141.0 $\pm$ 2.3	88
48	F	1.00	141.8 $\pm$ 5.1	89
49	F	1.50	142.0 $\pm$ 2.1	86
50	F	2.00	152.7 $\pm$ 1.9	87
51	F	2.50	150.3 $\pm$ 2.1	88

\* 提供的误差为 95% 置信区间。

[0118] 该表中的数据证实乙醇和异丙醇基溶剂都适合提供干燥获得具有优异的疏水性和透明性的涂层的分散体。

#### [0119] 实施例 5

该实施例证实由各种疏水性煅制二氧化硅分散体制成的涂层的耐久性。

[0120] 所述分散体的组成在表 7 中提供。

[0121] 表 7

样品	Aerosil® R812S (wt%)	RHODORSIL® BP9400 (wt%)	TEOS (wt%)	DTS (wt%)	乙醇 (wt%)	HCl* (wt%)	水 (wt%)
52	1.5	--	--	--	至 100	--	--
53	1.5	0.8	--	--	至 100	--	--
54	1.5	--	0.029	0.006	至 100	0.069	0.062

\* 提供的量为 36.5 wt% 水溶液的量。

[0122] 将应用于由上述分散体制成的涂层的拉拔测试 (pull-off test) 结果在表 8 中提供。

[0123] 表 8



样品	以下操作之后的接触角(度)					
	开始	第1次拉出	第2次拉出	第3次拉出	第4次拉出	第5次拉出
52	150.9	20.9	33.5	36.7	43.8	48.3
53	147.0	116.9	92.0	85.7	88.4	85.0
54	153.0	152.1	133.7	113.0	111.9	102.7

[0124] 如可以从表 8 中的数据看出的,这三个涂层的初始接触角全部为约 150°。观察到在第一次拉拔测试之后,由在醇中只有二氧化硅的分散体制成的涂层(样品 52)失去全部疏水性。对于由醇中的二氧化硅和硅酮制成的涂层(样品 53),在第一次拉拔测试之后,所述涂层仍显示出疏水性,但随着拉拔次数增加,涂层的接触角逐渐降低。在约第三次拉拔测试之后,接触角降低至约 80°,随后的拉拔对接触角具有小的影响。对于由二氧化硅在硅烷的醇溶胶中的分散体制成的超疏水性涂层(样品 54),观察到第一次拉拔测试对涂层的接触角具有小的影响。在第二次拉拔之后,所述涂层仍显示出 134° 的高接触角。甚至在第五次拉拔之后,涂层的接触角保持高于 100°。因此,由水解的硅烷制成的涂层(样品 54)显示出优异的耐久性。

#### [0125] 实施例 6

该实施例证实疏水性煅制二氧化硅的分散体的储存稳定性。

[0126] 在表 9 中提供所述分散体的组成和 pH。

[0127] 表 9

样品	Aerosil® R812S (wt%)	HTS (wt%)	TEOS (wt%)	异丙醇 (wt%)	乙醇 (wt%)	HCl* (wt%)	水 (wt%)	氨 (wt%)	pH
55	2.0	0.94	5.7	至 100	—	1.2	9.3	—	3
56	2.0	0.91	5.5	至 100	—	1.2	10	1.6	7
57	2.0	0.93	5.7	—	至 100	1.2	11	—	3
58	2.0	0.90	5.5	—	至 100	1.1	13	1.7	7

\* 提供的量为 36.5 wt% 水溶液的量。

[0128] 各分散体的部分储存在密封容器中,其中一些容器保持在 25°C 的恒温下,其他保持在 37°C 的恒温下。在 1 和 3 个月取出样品并评价外观和形成超疏水性涂层的能力。结果显示在表 10 中,使用以下标记:

- √ - 良好外观;形成超疏水性涂层。
- ⊗ - 轻微沉降或可见的附聚物;形成超疏水性涂层。
- × - 明显的沉降;降低的涂层疏水性。

[0129] 表 10

样品	在如下条件下储存之后的条件		
	25°C 下1个月	25°C 下3个月	37°C 下1个月
55	√	⊗	×
56	√	√	√
57	√	⊗	×
58	√	√	√

[0130] 表 10 中的结果显示出所有样品在室温下甚至储存三个月之后都具有良好的稳定

性。在 3 个月之后,在具有 pH 3 的组合物中的沉降是明显的,但这些组合物仍然具有合理的外观并且保持形成超疏水性涂层的能力。具有 pH 7 的样品显示出最好的稳定性,无论在室温或是在 37°C 下。

#### [0131] 实施例 7

该实施例证实某些分散体与阳离子型表面活性剂的相容性。

[0132] 在表 11 中提供分散体的组成。

[0133] 表 11

样品	Aerosil®R812S (wt%)	DTS (wt%)	TEOS (wt%)	异丙醇 (wt%)	CTAB (wt%)	HCl* (wt%)	水 (wt%)
59	1.0	0.007	0.036	至 100	0.0	0.046	39
60	1.0	0.007	0.036	至 100	0.1	0.045	39
61	1.0	0.007	0.035	至 100	0.5	0.045	38
62	1.0	0.007	0.035	至 100	1.0	0.045	38
63	1.0	0.007	0.035	至 100	1.5	0.045	38
64	1.0	0.007	0.035	至 100	2.0	0.045	38

\* 提供的量为 36.5 wt% 水溶液的量。

[0134] 在表 12 中提供由这些组合物制成的薄膜的接触角和外观。

[0135] 表 12

样品	接触角*(度)	薄膜外观
59	150 ± 3	均匀透明
60	149 ± 2	均匀透明
61	141 ± 4	一些明显的乳白色区域
62	15 ± 11	具有不同乳白色区域的透明间隙
63	12 ± 2	具有不同乳白色区域的透明间隙
64	8 ± 2	具有不同乳白色区域的透明间隙

\* 提供的误差为 95% 置信区间。

[0136] 表 12 中的结果显示,对于含有低于 1.0% CTAB 的样品,能够制成疏水性薄膜。增大阳离子型表面活性剂的含量渐增地使该薄膜不稳定并破坏其疏水性。

#### [0137] 实施例 8

该实施例证实适合清洁硬表面的组合物。

[0138] 组成在表 13 中提供。

[0139] 表 13

成分 (wt%)	样品 65	样品 66	样品 67	样品 68
Aerosil®R812S	1.000	1.000	1.000	1.000
DTS	0.007	0.007	0.007	0.007
TEOS	0.036	0.036	0.036	0.036
异丙醇	至 100	至 100	至 100	至 100
HCl*	0.045	0.045	0.045	0.045
水	39	39	39	39
CTAB	0.1	--	--	--
CTAC	--	0.1	--	--
BTAC	--	--	0.1	--
STAC	--	--	--	0.1

\* 提供的量为 36.5 wt% 水溶液的量。

[0140] 发现样品 65-58 全部形成透明的超疏水性涂层。

[0141] 在第一和第二清洁操作中,比较样品 65-68 和商购硬表面清洁剂的清洁性能。对于第一次清洁操作,上述样品具有比商购清洁剂稍微差的性能,但仍提供可接受的结果。在第二次清洁操作中,上述样品的性能即使不好于商购清洁剂也与其一样好。