

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C04B 7/42 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910002912.1

[43] 公开日 2009 年 9 月 23 日

[11] 公开号 CN 101538129A

[22] 申请日 2002.5.16

[21] 申请号 200910002912.1

分案原申请号 02810756.X

[30] 优先权

[32] 2001.5.29 [33] EP [31] 01202026.9

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 鲁道夫·J·达姆斯

弗尔克尔·林克

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郇春艳 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

包含含氟化合物的水泥浆粉末

[57] 摘要

本发明涉及一种用于与水混合以生产水泥浆的水泥浆粉末。水泥浆粉末包括水泥粉末和特征在于水泥浆粉末已经与含氟化合物混合。本发明进一步涉及一种用于与水混合以生产水泥浆的水泥浆粉末的制备方法，该方法包括混合包括水泥粉末的水泥浆粉末与含氟化合物。再进一步，本发明涉及制备水泥浆粉末的另外方法，该方法包括采用含氟化合物处理水泥浆粉末的至少一种组分。

1. 一种用于与水混合以生产水泥浆的水泥浆粉末，该水泥浆粉末包括水泥粉末，其特征在于该水泥浆粉末已经与有机含氟化合物混合，其中所述有机含氟化合物如下式所示：



其中 R_f 表示氟化的有机基团，Y 表示烷基、芳基或可水解的基团，每个 Y 可相同或不同而且至少一个 Y 为可水解基团，n 为 1 或 2，基于所述水泥浆粉末的总重，所述水泥浆粉末中含氟化合物的含量为 0.05~5wt%。

2. 根据权利要求 1 的水泥浆粉末，其中水泥浆粉末的至少一种组分已经在其表面上用该含氟化合物进行了处理。

3. 根据权利要求 2 的水泥浆粉末，其中由该含氟化合物表面处理该水泥粉末。

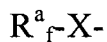
4. 根据权利要求 3 的水泥浆粉末，其中该水泥浆粉末进一步包括任选地由该含氟化合物进行表面处理的石英粒子。

5. 根据先前权利要求 1-4 任意一项的水泥浆粉末，进一步包括任选地由该含氟化合物进行表面处理的玻璃气泡。

6. 根据先前权利要求 1-4 任意一项的水泥浆粉末，其中该含氟化合物含有官能团，该官能团能够与该水泥浆粉末的一种或多种组分的表面反应。

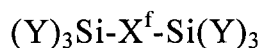
7. 根据权利要求 6 的水泥浆粉末，其中该官能团是酸性基团或硅烷基团。

8. 根据权利要求1的水泥浆粉末，其中 R_f 相应于如下通式：



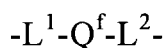
其中 X 表示有机连接基团或化学键， R_f^a 表示含有至少 3 个碳原子的全氟化脂族基团、全氟化或部分氟化聚醚或通式 $M_s^f M_t^h$ 的氟化低聚物，其中 M^f 表示衍生自氟化单体的单元， M^h 表示衍生自非氟化单体的单元，s 表示 1-40 的数值，t 表示 0-40 的数值，及 s 和 t 的总数至少为 2。

9. 根据权利要求1的水泥浆粉末，其中该含氟化合物相应于如下通式：



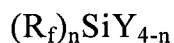
其中 Y 表示烷基、或可水解基团，每个 Y 相同或不同和至少一个 Y 基团是可水解基团， X^f 表示氟化或全氟化有机二价基团。

10. 根据权利要求9的水泥浆粉末，其中 X^f 表示包含有机基团的二价氟化或全氟化聚醚，或其中 X^f 相应于如下通式：



其中 L^1 和 L^2 每个独立地表示有机二价连接基团或化学键，和 Q^f 表示至少 3 个碳原子的全氟化脂族基团。

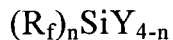
11. 一种用于与水混合以生产水泥浆的水泥浆粉末的制备方法，包括混合包括水泥粉末的水泥浆粉末与有机含氟化合物，其中所述有机含氟化合物如下式所示：



其中 R_f 表示氟化的有机基团，Y 表示烷基、芳基或可水解的基团，每个 Y 可相同或不同而且至少一个 Y 为可水解基团，n 为 1 或 2，基于所述水泥浆粉末的总重，所述水泥浆粉末中含氟化合物的含量为 0.05~5wt%。

12. 一种用于与水混合以生产水泥浆的水泥浆粉末的制备方法，

该水泥浆粉末包括水泥粉末，该方法包括采用有机含氟化合物处理该水泥浆粉末至少一种组分的步骤，其中所述有机含氟化合物如下式所示：



其中 R_f 表示氟化的有机基团，Y 表示烷基、芳基或可水解的基团，每个 Y 可相同或不同而且至少一个 Y 为可水解基团，n 为 1 或 2，基于所述水泥浆粉末的总重，所述水泥浆粉末中含氟化合物的含量为 0.05~5wt%。

13. 一种包括水泥浆粉末与水的混合物的水泥浆，其特征在于进一步包括含氟化合物，其中所述有机含氟化合物如下式所示：



其中 R_f 表示氟化的有机基团，Y 表示烷基、芳基或可水解的基团，每个 Y 可相同或不同而且至少一个 Y 为可水解基团，n 为 1 或 2，基于所述水泥浆粉末的总量，所述水泥浆粉末中含氟化合物的分量为 0.05~5wt%。

包含含氟化合物的水泥浆粉末

分案申请说明

本申请是申请号为 02810756.X、申请日为 2002 年 5 月 16 日且发明名称为“包含含氟化合物的水泥浆粉末”的中国发明专利申请的分案申请。

发明领域

本发明涉及在与水混合时，生产水泥浆的水泥浆粉末（grout powder）。特别地，本发明涉及已经与含氟化合物混合的水泥浆粉末。

发明背景

如公知的那样，在固定到墙壁或地面上的贴砖之间的空间典型地由水泥浆填充，通过混合水泥浆粉末与水生产该水泥浆。由于水泥粉末的存在，水泥浆在干燥时会固化和有效粘合和填充贴砖之间的空间。为促进抗污性，可采用氟化物组合物表面处理贴砖，该氟化物组合物一般也向贴砖表面提供抗水性和抗油性。这样例如对于浴室贴砖是特别有利的。例如，已经公开使用氟化物硅烷以处理例如贴砖的表面，以使这些贴砖抗油和抗水，如例如由 U.S.Pat.5,608,003、5,442,011、5,550,184 和 5,274,159 说明的那样。

然而，尽管因此使贴砖表面抗水、油和污物，在它们之间的水泥浆空间，当未处理时，仍然积累污物，因此一定程度上降低处理贴砖的益处。因此，已经建议也采用含氟化合物处理在贴砖之间水泥浆的表面，以也对水泥浆引起抵抗性性能。例如，GB Pat.No.2,218,097 和 U.S.Pat.No.5,209,775 公开了采用氟化物硅烷化合物，处理贴砖以及固化水泥材料或水泥浆表面。

尽管水泥浆表面的这些处理是有效的，处理的持久性还需要进一步的改进。同样，向填充贴砖之间的空间的水泥浆施加处理是高劳动密集的和因此昂贵的。

因此需要以成本有效的方式，向水泥浆提供抗油性和/或抗水性以及抗污性和优选提供改进的持久性。

发明概述

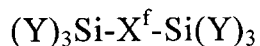
现在发现通过混合含氟化合物与水泥浆粉末，从该粉末正常通过混合粉末与水生产水泥浆，可以采用成本有效和方便的方式，获得所需地具有抗油性，抗水性和/或抗污性的水泥浆。特别地，在例如贴砖之间施加以填充其间的空间之后，不需要水泥浆的单独另外处理。另外，相对于相同含氟化合物对水泥浆表面的处理，改进处理的持久性。令人惊奇地，尽管将含氟化合物与水泥浆粉末总体混合和因此预期与采用含氟化合物局部处理水泥浆相比在表面处存在较少量含氟化合物，仅需要少量的含氟化合物和因此不会不利地影响在贴砖之间水泥浆的粘合。

因此，在一个方面，本发明涉及一种用于与水混合以生产水泥浆的水泥浆粉末，该水泥浆粉末包括水泥粉末，其特征在于该水泥浆粉末已经与含氟化合物混合。

本发明在另一方面涉及的水泥浆粉末的特征在于，该水泥浆粉末进一步包括任选地由该含氟化合物进行表面处理的石英粒子。

本发明在另一方面涉及的水泥浆粉末的特征在于，进一步包括任选地由该含氟化合物进行表面处理的玻璃气泡。

本发明在另一方面涉及的水泥浆粉末的特征在于，其中该含氟化合物相应于如下通式：



其中 Y 表示烷基、或可水解基团，每个 Y 相同或不同和至少一个 Y 基团是可水解基团， X^f 表示氟化或全氟化有机二价基团。

本发明进一步涉及一种用于与水混合以生产水泥浆的水泥浆粉末的制备方法，该方法包括混合包括水泥粉末的水泥浆粉末与含氟化合物。

再进一步，本发明涉及一种制备水泥浆粉末的方法，该方法包括采用含氟化合物处理该水泥浆粉末的至少一种组分。

说明性实施方案的详细描述

用于本发明的含氟化合物典型地是含有一个或多个氟化基团的化合物，该氟化基团可以是单价或多价的，例如二价的。含氟化合物可以是聚合物、低聚物或简单氟化有机化合物。氟化基团的例子特别包括氟脂族基团，该氟脂族基团是稳定的，惰性的，优选饱和和非极性的，以及氟化聚醚基团。氟脂族基团可以是直链、支链、或环状的或其结合，和可包含一个或多个杂原子如氧、二价或六价硫、或氮。氟化基团优选是全氟化的，氢或氯原子可以存在为取代基，但如果对于每两个碳原子，存在不多于一个的所述两者其中任一种原子。合适的氟化基团一般含有至少约 3 和至多 18 个碳原子，优选 3-14，特别是 4-10 个碳原子，和优选包含约 40wt%-约 80wt% 氟，更优选约 50wt%-约 79wt% 氟。氟化基团的末端部分典型地是全氟化部分，它优选包含至少七个氟原子，如 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 F_5SCF_2- 。优选的氟化基团是完全或基本氟化的和包括通式 $C_nF_{2n+1}-$ 的那些全氟化脂族基团，其中 n 是 3-18，特别地 4-10。

有用含氟化合物的例子包括，例如含氟化基团的尿烷、脲、酯、胺(及其盐)、酰胺、酸(及其盐)、碳二亚胺、胍、脲基甲酸酯、缩二脲、噁唑烷酮、和包含一个或多个氟化基团的其它物质，以及其混合物和

共混物。这样的试剂对本领域技术人员是公知的, 参见如 Kirk-Othmer, 化学技术百科全书, 第 3 版, Vol.24, 448-451 页, 许多物质可以容易制备的配制剂市购。有用的含氟化合物可以是包含多个氟化基团的聚合物, 如氟化物丙烯酸和/或甲基丙烯酸酯单体与可共聚非氟化单体的聚合物。这样的化合物包括, 例如, 描述于如下文献的那些: U.S.Pat.Nos.3,330,812、3,341,497、3,318,852、4,013,627 和 PCT 申请 No.WO9916809。用于本发明的含氟化合物的进一步例子包括由如下物质的反应而提供的那些: 包含活性氢的氟化有机化合物, 如全氟脂族有机化合物与二异氰酸酯反应以提供带有氟化基团的聚氨酯。这样的反应产物, 例如描述于 U.S.Pat.No.3,398,182。另一组含氟化合物是含氟化基团的 N-羟甲基缩合产物。这些化合物描述于 U.S.Pat.No.4,477,498。进一步的例子包括含氟化基团的聚碳二亚胺, 可以在合适催化剂的存在下, 通过全氟脂族磺酰氨基链烷醇与多异氰酸酯的反应获得该聚碳二亚胺。含氟化合物的进一步例子包括如描述于 U.S.Pat.No.4,681,790 的氟化羧酸酯或如描述于 U.S.Pat.No.3,094,547 的氟化磷酸酯。

用于与水泥浆粉末混合的含氟化合物包括含有一个或多个如下官能团的化合物, 该官能团能够与水泥浆粉末的一种或多种组分反应, 以及不包含这样反应性基团的化合物。优选, 含氟化合物包括至少一个能够与水泥浆粉末一种或多种组分反应的基团。能够进行这样反应的特别合适基团是含有一个或多个可水解基团的甲硅烷基。

能够与水泥浆粉末或它的一个组分反应的含氟化合物的例子包括可以由通式 I 表示的那些:



其中 R_f 表示例如上述的氟化有机基团, n 是 1 或 2, 和 Y 表示烷基、芳基、或可水解基团。每个 Y 可以相同或不同和至少一个 Y 基团是可水解基团。 Y 可以是例如 C_1 - C_{30} 烷基, 该烷基可以是直链或支链的和可包括一个或多个脂族、环状烃结构、 C_6 - C_{20} 芳基(非必要地由一

个或多个取代基取代, 该取代基选自卤素和 C_1 - C_4 烷基)、或 C_7 - C_{20} 芳烷基。

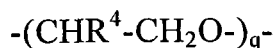
合适的可水解基团包括一般能够在与水泥浆粉末或它的一个组分混合的适当条件下, 例如在含水, 酸性或碱性条件下水解的那些, 使得氟化物硅烷可进行缩合反应。优选, 可水解基团在水解时得到能够进行缩合反应的基团, 如硅烷醇基团。

可水解基团的例子包括卤根基团, 如氯、溴、碘或氟、烷氧基 $-OR'$ (其中 R' 表示低级烷基, 该低级烷基优选包含 1-6, 更优选 1-4 个碳原子和它可非必要地由一个或多个卤素原子取代)、酰基、酰氧基 $-O(CO)-R''$ (其中 R'' 表示低级烷基, 该低级烷基优选包含 1-6, 更优选 1-4 个碳原子和它可非必要地由一个或多个卤素原子取代)、芳氧基 $-OR'''$ (其中 R''' 表示芳基部分, 该芳基部分优选包含 6-12, 更优选 6-10 个碳原子和它可非必要地由一个或多个取代基取代, 该取代基独立地选自卤素、和可非必要地由一个或多个卤素原子取代的 C_1 - C_4 烷基)。在以上通式中, R' , R'' , 和 R''' 可包括支链结构。

合适的可水解基团也包括如下通式的聚氧化烯基团:

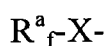


其中 A 是具有如下通式的二价亲水性基团:



其中 q 是数值为 1-40, 优选 2-10 的数字, R^4 是氢或甲基, 和至少 70% 的 R^4 是氢, 和 R^3 独立地是氢或含有 1-4 个碳原子的低级烷基, 如公开于 U.S.Pat.No.5,274,159 的那些。可水解基团的具体例子包括甲氧基、乙氧基和丙氧基、氯和酰氧基。特别优选的可水解基团包括 C_1 - C_4 烷氧基, 如甲氧基和乙氧基。

在特别优选的实施方案中, 通式 I 中的 R_f 相应于通式 II:



其中 X 表示有机连接基团或化学键。二价连接基团 X 可包括直链、支链、或环状结构，该结构可以是饱和或不饱和的。基团 X 一般是非氟化的和可包含一个或多个杂原子(如氧、氮、或硫)或官能团(如羰基、酰氨基、亚尿烷基或磺酰氨基)。优选，二价连接基团 X 是烃基，优选，直链烃基，该直链烃基非必要地包含杂原子或官能团，和更优选，包含至少一个官能团。X 基团的例子包括 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R})(\text{CH}_2)_3-$ ，其中 R 是 H 或低级烷基，和 $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ ，其中 n 是约 2-约 6。优选的连接基团 X 是 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 和 $-\text{OC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 。

在一个实施方案中， R_f^a 表示含有至少 3 个碳原子的全氟化脂族基团。在进一步的实施方案中， R_f^a 表示部分或完全氟化(即所有的 C-H 键由 C-F 键代替)聚醚，该聚醚包括选自如下的全氟化重复单元： $-(\text{C}_n\text{F}_{2n})-$ 、 $-(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z}))-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z})\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})-$ 、 $-(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 、及其结合物。在这些重复单元中，Z 是全氟烷基、氧取代的全氟烷基、全氟烷氧基、或氧取代的全氟烷氧基，所有这些基团可以是直链、支链、或环状的，和优选含有约 1-约 9 个碳原子和 0-约 4 个氧原子。端基可以是 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})-$ 、 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{O})-$ 或 $(\text{X}'\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})-$ ，其中 X' 例如是 H、Cl、或 Br。优选，这些端基是全氟化的。在这些重复单元或端基中，n 是 1 或更大，和优选 1-4。全氟聚醚基团的特别优选的近似平均结构包括 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 和 $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2-$ ，其中 p 的平均值是 1-约 50。由这些重复单元组成的聚氟聚醚的例子公开于 U.S.Pat.No.5,306,758(Pellerite)。

在另一个实施方案中， R_f^a 表示通式 M_s^fM_t^h 的氟化低聚物，其中 M^f 表示衍生自氟化单体的单元， M^h 表示衍生自非氟化单体的单元，s 表示 1-40 的数值，t 表示 0-40 的数值及 s 和 t 的总数至少为 2。

单元 M^f 一般衍生自相应于如下通式的氟化物单体：



其中 R_f^b 表示包含至少 3 个碳原子的氟脂族基团或氟化聚醚基团。

Q 表示有机二价连接基团和 E^1 表示可自由基聚合的基团。

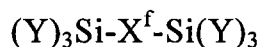
上述氟化物单体 $R_f^b-Q-E^1$ 及其制备方法是已知的和如公开于, U.S.Pat.No.2,803,615。这样化合物的例子包括氟化物丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚、和包含氟化磺酰氨基的烯丙基化合物、衍生自氟化物调聚物醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、衍生自氟化物羧酸的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、和公开于 EP-A-526 976 的丙烯酸或甲基丙烯酸全氟烷基酯这几大类。氟化聚醚丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯描述于 U.S.Pat.No.4,085,137。

单元 M^h 一般衍生自非氟化单体, 优选由可聚合基团和烃部分组成的单体。含烃基团的单体是公知的和一般可市购。有用的含烃单体包括根据如下通式的那些:



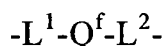
其中 R^h 表示烃基团, Q^1 是二价连接基团, s 是 0 或 1 和 E^2 是可自由基聚合的基团。连接基团 Q^1 的例子是氧、羰基、羧基、碳酰氨基、磺酰氨基、氧化烯和聚(氧化烯)。单元 M^h 可以从其衍生的非氟化单体的例子包括能够进行自由基聚合的一般烯属化合物类别。

含有二价氟化有机基团的含氟化合物包括例如相应于如下通式的那些:



其中 Y 表示烷基、或以上定义的可水解基团和 X^f 表示氟化或全氟化有机二价基团。

在特别优选的实施方案中, X^f 相应于通式:



其中 L^1 和 L^2 每个独立地表示有机二价连接基团或化学键和 Q^f 表示至少 3 个碳原子的全氟化脂族基团。 Q^f 的例子包括二价聚氟聚醚, 该聚氟聚醚包括直链、支链、和/或环状结构, 该结构可以是饱和或不饱和的, 和由

一个或多个氧原子取代。 Q^f 优选是全氟化基团(即所有的 C-H 键由 C-F 键代替)。更优选, 它包括选自如下的全氟化重复单元: $-(C_nF_{2n})-$ 、 $-(C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2CF(Z)O)-$ 、及其结合物, 其中重复单元一般是无规、嵌段或交替排列的。在这些重复单元中, Z 是全氟烷基、氧取代的全氟烷基、全氟烷氧基、氧取代的全氟烷氧基, 所有这些基团可以是直链、支链、或环状的, 和优选含有约 1-约 9 个碳原子和 0-约 4 个氧原子。包含由这些重复单元组成的聚合物部分的全氟聚醚的例子公开于 U.S.Pat.No.5,306,758(Pellerite)。

二价全氟聚醚基团的优选近似平均结构包括 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$, 其中 m 的平均值是 0-约 50 和 p 的平均值是 0-约 50, 条件是 m 和 p 两者不同时为 0、 $-CF(CF_3)O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 、 $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ 和 $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3-$, 其中 p 的平均值是 3-约 50。特征为 m 和 p 的重复单元一般可以是无规、嵌段或交替排列的。其中, 特别优选的近似平均结构是 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$ 、 $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ 、和 $-CF(CF_3)O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 。

当合成时, 这些结构典型地包括聚合物单元的混合物。近似平均结构是结构混合物的近似平均。二价连接基团 L^1 和 L^2 可以相同或不同和可包括直链、支链、或环状结构, 该结构可以是饱和或不饱和的, 和优选包含 1-15 个原子。基团 L^1 和 L^2 可包含一个或多个杂原子(如氧、氮、或硫)和/或一个或多个官能团(如羰基、酰氨基、亚尿烷基或磺酰氨基)。它也可以由一个或多个卤素原子(优选氟原子)取代, 尽管由于此可导致化合物的不稳定性, 而是较不合需要的。二价连接基团 L^1 和 L^2 优选是基本抗水解稳定的。

例如, L^1 和 L^2 可以是典型地包括 1-15 个碳原子的饱和或不饱和烃基。优选 L^1 和 L^2 是直链烃基, 该烃基优选包含 1-10 个碳原子, 和非必要地包含 1-4 个杂原子和/或 1-4 个官能团, 和更优选, 包含至少一个官能团。

L^1 和 L^2 基团的例子包括 $-C(O)NH(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2O(CH_2)_3-$ 、 $-OC(O)NH(CH_2)_3-$ 和 $-CH_2OC(O)N(R)(CH_2)_3-$ ，其中 R 是 H 或低级烷基(优选包含 1-4 个碳原子，如甲基、乙基、正丙基和异丙基、和正丁基和异丁基)，和 $-(C_nH_{2n})-$ ，其中 n 是约 2-约 6。优选的连接基团 L^1 和 L^2 是 $-C(O)NH(CH_2)_3-$ 和 $-OC(O)NH(CH_2)_3-$ 。

适用于水泥浆粉末的含氟化合物的分子量(数均)典型地为至少约 400，和优选至少约 500。优选，它们不大于约 100000。

含氟化合物可作为一种或多种有机溶剂中的溶液或分散体使用。合适的有机溶剂，或溶剂混合物可选自脂族醇(优选包含 1-6 个碳原子)，如甲醇、乙醇、异丙醇；酮如丙酮和甲乙酮；酯，如乙酸乙酯、甲酸甲酯；醚，如乙醚；和烷烃，如庚烷。可以使用溶剂的混合物。特别优选的溶剂包括乙醇和丙酮。

氟化溶剂可用于与有机溶剂结合以改进含氟化合物的溶解性。氟化溶剂的例子包括氟化烃，如购自 3M 的全氟己烷或全氟辛烷；部分氟化的烃，如购自 Solvay 的五氟丁烷；或购自 DuPont 的 $CF_3CFHCFHCF_2CF_3$ ；氢氟醚，如购自 3M 的甲基·全氟丁基醚或乙基·全氟丁基醚。可以使用这些材料与有机溶剂的各种共混物。

氟化物组合物可包括另外的添加剂。例如，在含氟化合物是氟化物硅烷的情况下，尽管粉末或空气中的湿度可能也足够，组合物一般包括水，以促进氟化物硅烷与水泥浆粉末一种或多种组分表面的反应。优选，水的数量为 0.1-20wt%。更优选 1-10wt%。除水以外，含氟化物硅烷的组合物也可包括有机或无机酸或碱。有机酸包括乙酸、柠檬酸、甲酸等；氟化有机酸，如购自 DuPont 的 CF_3SO_3H 、 C_3F_7COOH 、 $C_7F_{15}COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2OCF(CF_3)COOH$ 或 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{10-30}CF(CF_3)COOH$ 。无机酸的例子包括硫酸、盐酸等。有用碱的例子包括氢氧化钠、氢氧化钾和

三乙胺。酸或碱一般以如下数量包括在组合物中：约 0.01-10wt%，更优选 0.05-5wt%。

用于与水混合以生产水泥浆的水泥浆粉末典型地包括数量为约 30wt%-50wt% 的水泥，如硅酸盐水泥（Portland 水泥），和数量为 50wt%-70wt% 的石英。可以加入其它添加剂，如玻璃气泡、环氧树脂和丙烯酸类树脂。典型地以约 0-10wt%，优选 0-5wt% 的数量使用添加剂。可以通过混合含氟化合物与水泥浆粉末，或将氟化物硅烷与水泥浆粉末的一种或多种组分混合和然后混合这些组分与水泥浆粉末的其它组分，而用含氟化合物处理用于与水混合以生产水泥浆的水泥浆粉末或将用于与水混合以生产水泥浆的水泥浆粉末与含氟化合物混合。一般情况下，获得的水泥浆粉末含有在整个水泥浆粉末本体中分布的含氟化合物。

因此，根据生产水泥浆粉末的一个实施方案，可以将溶剂中溶解或分散的含氟化合物与干燥水泥浆粉末混合，该溶剂非必要地包含酸或碱。可以将水泥浆粉末和含氟化合物的混合物典型地在约 30℃-150℃ 的温度下，优选在 60℃-120℃ 的温度下干燥和干燥足够的时间以干燥水泥浆粉末。

在另外的方式中，可以将优选在溶剂中溶解或分散的含氟化合物与为最终水泥浆粉末成分的组分混合，该溶剂非必要地包含酸或碱。然后将该组分与水泥浆粉末的其它组分混合以获得含有与其混合的含氟化合物的水泥浆粉末。可以将水泥浆组分和含氟化合物的混合物典型地在约 30℃-150℃ 的温度下，优选在 60℃-120℃ 的温度下干燥和干燥足够的时间以干燥组分。可以与含氟化合物混合或由含氟化合物处理的合适水泥浆组分包括例如石英、水泥或水泥浆粉末的某些添加剂如玻璃气泡。

为获得用于填充例如瓷砖之间空间的最终水泥浆，一般将水泥浆粉末与水混合。

选择一般包含在本发明水泥浆粉末中的含氟化合物数量,从而向从其生产的最终水泥浆赋予足够高的抗油和抗水性能和/或抗污性能。此数量通常使得基于水泥浆粉末的重量,0.01wt%-约5wt%,优选0.05wt%-约3wt%含氟化合物存在于水泥浆粉末中。优选将含氟化合物的数量保持在5%以下,以避免水泥浆由它自身而变得过于排斥和/或避免发生在水泥浆和基材之间的粘合问题。足以赋予所需性能的数量可以根据经验确定和如必须或需要可以增加。用于水泥浆粉末的含氟化合物数量一般使得该数量足以生产抗水和抗油的水泥浆,这样的水泥浆在20℃下与蒸馏水的接触角至少为70°,和与正十六烷的接触角至少为30°,在水泥浆的干燥和固化之后测量接触角。

含氟化合物可以与另外的添加剂一起使用,该添加剂提供具有另外有益性能,如抗菌或杀真菌性能的水泥浆。例子包括 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}^-$ 。然而,优选将离子添加剂的加入保持在约10wt%以下,以不相反地影响组合物的抗水性性能。水泥浆粉末中含氟化合物的使用导致由于所处理水泥浆的抗油和抗水性本质,使水泥浆较少保留污物和更容易清洁。由于可以通过本发明的组合物获得的经处理水泥浆的高程度持久性,即便在长期暴露或使用和重复清洁下仍能保持这些所需的性能。

可以在预上胶的贴砖之间通过刮刀或指向泥铲,施加水泥浆粉末和水的混合物,该水泥浆粉末包括含氟化合物。在水泥浆混合物施加之后约30分钟,典型地可以通过湿海绵除去过量水泥浆。随后可以采用湿布擦拭贴砖和半干燥的水泥浆,以再建立贴砖的原始美感和使水泥浆填充物平滑。在室温下干燥24小时之后,可以认为水泥浆填充是完全的。

水泥浆粉末优选用于填充贴砖,特别是瓷砖之间的空间,该贴砖已经或正在由含氟化合物,特别是由含有一个或多个甲硅烷基的含氟化合物,如上述含甲硅烷基的化合物处理。结果是,可以采用方便和成本有效的方式达到完全的表面持久的抗油和抗水性。

实施例

如下实施例进一步说明本发明，然而不希望将本发明限于这些实施例。除非另外说明，所有的份数为重量份。

缩写

HFE-7100：甲基·全氟丁基醚，购自 3M。

FC-1：在乙醇中 N-甲基-N-[3-三氯甲硅烷基)丙基]-全氟辛基磺酰胺的 60%溶液，该溶液基本根据 GB Pat.No.2,218,097,实施例 1 制备。

FC-2：氟化物丙烯酸酯共聚物在乙酸乙酯/庚烷中的 30%溶液，通过以比例 65/35 使甲基丙烯酸 N-甲基全氟辛基磺酰氨基乙基酯与甲基丙烯酸十八烷基酯反应制备该溶液。在氮气气氛下，在 30%固体下，乙酸乙酯/庚烷 70/30 的溶剂混合物中，使用 AIBN 作为引发剂进行聚合反应。

FC-3：氟化物尿烷(PAPI/N-乙基全氟辛基磺酰氨基乙醇/2-乙基己醇 9.8/27.1/3.1)在乙酸乙酯中的 30%溶液，该溶液制备如下：采用以下给出的比例，将试剂放入装配有搅拌器，加热套，温度计和冷凝器的三颈烧瓶中。加入乙酸乙酯以获得 30%固体的混合物。将反应混合物在氮气气氛下加热到 50℃。加入 DBTDL 催化剂和将混合物加热到回流直到所有的异氰酸酯已经反应。

FC-4：全氟庚基甲基甲基丙烯酸酯/丙烯酸 98/2 的共聚物在 HFE7100 中的 2%溶液，基本根据 PCT Appln.No.WO9916809,实施例 12 制备该溶液。

FC-5：通过如下方式制备的氟化物聚醚二硅烷：以商品名 Z-DEAL 购自意大利 Ausimont 的全氟聚醚二酯 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{O})_{9-11}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{9-11}\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (平均分子量为约 2000)，与购自 Aldrich Company Co.的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷反应，如

在 U.S.Pat.No.3,810,874(Mitsch 等人),表 1,第 6 行中教导的那样。简单地通过混合开始材料,放热反应容易地在室温下进行。由红外分析监测反应的进展。

PAPI: 多芳族多亚甲基多异氰酸酯,购自 Dow Chemical

水泥浆施加

可以在购自 Jasba 的预上胶的贴砖之间通过刮刀,施加水泥浆粉末和水的混合物,水泥浆粉末包括含氟化合物。在 30 分钟之后,由湿布除去过量水泥浆。在 24 小时期间允许水泥浆在室温下干燥。使用湿 Scotch-Brite™ 海绵磨蚀干燥的水泥浆 20 次。

接触角

使用 Olympus TGHM 测角计,通过分别测量对水(W)和正十六烷(O)的接触角,测试干燥水泥浆的抗水性和抗油性。在采用湿 Scotch-Brite™ 海绵磨蚀样品 20 次之前(“初始”)和恰在其之后(“磨蚀”)测量接触角。数值是 4 次测量的平均值和以角度报导。接触角的最小可测量值是 20。<20 的数值表示液体在表面上铺展。至少 70°的与蒸馏水的接触角是良好抗水性的指示,至少 30°的与正十六烷的接触角是良好抗油性的指示。

实施例

实施例 1-3 和对比例 C-1~C-3

在实施例 1 中,将 100g 干燥水泥浆粉末与 100g 氟化物组合物混合,该水泥浆粉末包括 40%硅酸盐水泥和 60%石英,该组合物包括 2g FC-1, 3g 乙酸, 10g 水和 85g 乙醇。在实施例 2 和 3 中,将 100g 干燥水泥浆粉末与溶于 20g 乙酸乙酯的 3g FC-3(实施例 2)或 3g FC-2(实施例 3)混合,该水泥浆粉末包括 40%硅酸盐水泥和 60%石英。在混合之后,将水泥浆粉末在 120℃下在 15 分钟期间内干燥。加入水和搅拌水泥浆以制备均匀,无凝结物的混合物。采用不包含含氟化合物的水泥浆(水泥浆粉末的混合物,包括 40%硅酸盐水泥和 60%石英,和水)进行对比例 C-1。根据通用方法在

预上胶的贴砖之间施加每种水泥浆混合物。允许水泥浆在室温下在 24 小时期间内干燥。

在对比例 C-2 和 C-3 中,采用与对比例 C-1 相的方式制备水泥浆,即在水泥浆中不混合含氟化合物,但将获得的干燥和固化水泥浆采用含氟化合物进行局部处理。因此,采用包括 3% FC-1, 3%乙酸, 10%水和 84%乙醇的混合物,通过以约 100ml/m²(对比例 2) 刷施,处理根据对比例 1 制备的干燥未处理水泥浆。在对比例 C-3 中,使用 FC-4 代替 FC-1。允许局部处理的水泥浆在室温下在 24 小时期间内干燥。

将实施例和对比例的水泥浆采用湿 Scotch-Brite™ 海绵磨蚀 20 次。在磨蚀之前和之后测量接触角。结果见表 1。

表 1: 从与含氟化合物混合的水泥浆粉末获得的水泥浆的接触角

实 施 例	含氟化合物	接触角(°)			
		初始 水	初始 十六烷	磨蚀 水	磨蚀 十六烷
1	FC-1	95	60	85	55
2	FC-3	90	68	80	60
3	FC-2	80	65	70	50
C-1	/	<20	<20	<20	<20
C-2	FC-1(局部处理)	95	65	50	25
C-3	FC-4(局部处理)	110	68	55	22

如可以从表 1 看出的那样,结果指示当已经采用氟化物处理水泥浆粉末时,可以制备具有高抗油性和抗水性的水泥浆。不仅仅获得高的初始抗油性和抗水性,而且在磨蚀之后也如此,指示处理的高持久性。未处理的水泥浆并不显示任何抗油性和/或抗水性。采用含氟化合物的局部处理提供具有初始良好抗油性和抗水性的水泥浆。然而在磨蚀之后性能下降,指示处理的低持久性。

实施例 4 和 5

在实施例 4 中，采用 100g 混合物处理 100g 干燥石英，该混合物包括 2% FC-1，3%乙酸，10%水和 85%乙醇。在实施例 5 中，采用溶于 20g 乙酸乙酯的 3g FC-3 处理 100g 干燥石英。将混合物由刮刀在 5 分钟期间内混合和在 120℃下在 15 分钟期间内干燥。将 60g 处理的石英与 40g 硅酸盐水泥混合。加入 20-30g 水和将化合物由刮刀混合以获得均匀组合物。根据通用过程将水泥浆在预上胶的贴砖之间施加和干燥。在磨蚀之前和之后评价干燥水泥浆的抗油性和抗水性。接触角的结果见表 2。

表 2：从包括由含氟化合物处理的石英的水泥浆粉末获得的水泥浆的接触角

实 施 例	含氟化合物	接触角(°)			
		初始 水	初始 十六烷	磨蚀 水	磨蚀 十六烷
4	FC-1	96	65	70	52
5	FC-3	80	55	65	45

表 2 中的结果显示从由含氟化合物处理的石英，和未处理的硅酸盐水泥制备的水泥浆粉末，提供不仅仅在初始，而且在磨蚀之后具有高抗油性和抗水性的水泥浆组合物。制备高持久的抗油和抗水组合物。

实施例 6

在实施例 6 中，将 100g 硅酸盐水泥与 100g 组合物混合，该组合物包括 2% FC-1，3%乙酸，10%水和 85%乙醇。在混合 5 分钟之后，将水泥在 120℃下在 15 分钟期间内干燥。将 40g 处理的水泥与 60g 未处理的石英混合。加入 20-30g 水和将化合物由刮刀混合以获得均匀组合物。根据通用过程将水泥浆在预上胶的贴砖之间施加和干燥。在磨蚀之前和之后评价干燥水泥浆的抗油性和抗水性。接触角的结果见表

3。

表 3：从包括由含氟化合物处理的硅酸盐水泥的水泥浆粉末获得的水泥浆的接触角

实 施 例	含氟化合物	接触角(°)			
		初始 水	初始 十六烷	磨蚀 水	磨蚀 十六烷
6	FC-1	85	60	70	50

结果指示从包括硅酸盐水泥的水泥浆粉末制备的水泥浆不仅仅在初始，而且在磨蚀之后具有高抗油性和抗水性，其中采用氟化物处理剂处理硅酸盐水泥。

实施例 7 和 8

在实施例 7 中，将 10g 玻璃气泡与 100g 溶液混合，该溶液包括 2% FC-1，3%乙酸，10%水和 85%乙醇。在实施例 8 中，将 FC-4 干燥到 100%固体，将 3g 固体再溶于 20g HFE 7100。将此溶液与 10g 玻璃气泡混合。在混合 5 分钟之后，将玻璃气泡在 120℃下在 15 分钟期间内干燥。将 5g 处理的玻璃气泡与 100g 水泥浆粉末混合，该水泥浆粉末包括 40%硅酸盐水泥和 60%石英。在加入水和混合以获得均匀组合物之后，根据通用过程施加水泥浆。测试干燥水泥浆的抗油性和抗水性。磨蚀前后测得的接触角的结果见表 4。

表 4：从包括由含氟化合物处理的玻璃气泡的水泥浆粉末获得的水泥浆的接触角

实 施 例	含氟化合物	接触角(°)			
		初始 水	初始 十六烷	磨蚀 水	磨蚀 十六烷
7	FC-1	95	60	80	50
8	FC-4	98	63	80	54

结果指示当将水泥浆粉末与已经采用含氟化合物处理的玻璃气泡混合时，可以制备不仅仅在初始，而且在磨蚀之后具有高抗油性和抗水性的水泥浆。

实施例 9 和 10

在实施例 9 中，将 100g 干燥水泥浆粉末与溶于 100g HFE 的 1g FC-5 混合，该水泥浆粉末包括 40%硅酸盐水泥和 60%石英。在采用刮刀混合 5 分钟之后，将处理的水泥浆粉末在 120℃下在 15 分钟期间内干燥。在实施例 10 中，将 100g 干燥石英与溶于 100g HFE 的 1g FC-5 混合。在混合 5 分钟之后，将处理的石英在 120℃下在 5 分钟期间内干燥。将 60g 处理的石英与 40g 硅酸盐水泥混合以生产水泥浆粉末。向实施例 9 和 10 的水泥浆粉末中加入水和混合组合物以形成均匀水泥浆。根据通用过程将水泥浆在预上胶的贴砖之间施加和干燥。在磨蚀之前和之后评价干燥水泥浆的抗油性和抗水性。接触角的结果见表 5。

表 5：从由含氟化合物处理的水泥浆粉末或石英获得的水泥浆的接触角

实 施 例	处理的化合物	接触角(°)			
		初始 水	初始 十六烷	磨蚀 水	磨蚀 十六烷
9	水泥浆粉末	92	44	90	30
10	石英	90	57	78	35

如可以从结果看出的那样，可以制备具有良好抗油性和抗水性的水泥浆。