

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09K 3/18

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96107924. X

[45]授权公告日 2001 年 10 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1072700C

[22]申请日 1996. 6. 3 [21]申请号 96107924. X [30]优先权 [32]1995. 6. 5 [33]US [31]461, 464 [73]专利权人 PPG 工业俄亥俄公司 地址 美国俄亥俄 [72]发明人 G · B · 伍德温 审查员 那 英	[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 代理人 任宗华
权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图页数 0 页	

[54]发明名称 防水表面组合物及其制备方法和用途

[57]摘要

在诸如玻璃、塑料、金属、有机聚合物包覆的基体或无机物包覆的基体上生产 防水表面的组合物,该组合物包括一全氟烷基烷基硅烷和一可完全水解的硅烷 或硅氧烷,前者选自通式 $R_mR'_nSiX_{4-m-n}$ 的化合物,其中的 R 为全 氟烷基烷基基团,R' 是乙烯基或烷基, $m+n<4$,X 为卤素、烷氧基或酰氧基 ;后者选自硅烷和硅氧烷,经用与水滴的接触角测定,其不润湿性比不加可完 全水解的硅烷或硅氧烷的更经久耐用。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种在基体上生产防水表面的组合物，该组合物包括全氟烷基烷基硅烷和一选自硅烷和硅氧烷的可完全水解成硅胶的化合物形成的混合物，所说的全氟烷基烷基硅烷是选自具有通式 $R_mR'_nSiX_{4-m-n}$ 的化合物，式中 R 为全氟烷基烷基基团，R' 是乙烯基或烷基，m 为 1、2 或 3，n 为 0、1 或 2， $m+n<4$ ，X 选自卤素和酰氧基。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所说的全氟烷基烷基的全氟烷基部分选自 $CF_3-C_{30}F_{61}$ 。

3. 权利要求 1 的组合物，其中的 R' 选自甲基、乙基、乙烯基和丙基。

4. 权利要求 1 的组合物，其中 X 选自氯、溴、碘和酰氧基。

5. 权利要求 1 的组合物，其中所说的全氟烷基烷基硅烷选自全氟烷基乙基三氯硅烷、全氟烷基乙基三乙酰氧基硅烷和全氟烷基乙基二氯（甲基）硅烷。

6. 权利要求 1 的组合物，其中所说的可水解成硅胶的硅烷的通式为 SiX_4 ，其中 X 选自卤素、烷氧基和酰氧基。

7. 权利要求 1 的组合物，其中所述选自硅烷和硅氧烷的化合物是通式为 SiX_4 的硅烷，其中 X 为卤素。

8. 权利要求 7 的组合物，其中所说的能水解成硅胶的硅烷是四氯化硅。

9. 权利要求 1 的组合物，其中所说的能水解成硅胶的硅氧烷的通式为 $Si_YO_ZX_{4Y-2Z}$ ，其中 X 选自卤素、烷氧基和乙酰氧基，Y

为 2 或大于 2, Z 为 1 或大于 1, $4Y - 2Z > 0$.

10. 权利要求 1 的组合物, 其中除全氟烷基硅烷和选自硅烷和硅氧烷的所述化合物外, 该组合物还有通式为 $C_mF_{2m+1}CH=CH_2$ 的氟化烯烃调聚物, 或中 m 为 1-30.

11. 权利要求 1 的组合物, 其中所说的全氟烷基烷基硅烷和所说能水解成硅胶的硅烷的混合物是处于溶剂之中的, 该溶剂选自烷烃、矿油精、丙酮、甲苯、石脑油、卤代烃、全氟化有机溶剂和它们的混合物.

12. 权利要求 11 的组合物, 其中所说的全氟烷基烷基的全氟烷基部分是 $CF_3 - C_{30}F_{61}$.

13. 权利要求 11 的组合物, 其中 R' 选自甲基、乙基、乙烯基和丙基.

14. 权利要求 11 的组合物, 其中 X 选自氯、溴、碘和乙酰氧基.

15. 权利要求 11 的组合物, 其中所说的溶剂选自异丙醇、乙醇、己烷、庚烷、矿油精、丙酮、甲苯、石脑油、三氯三氟乙烷、二氯甲烷、全氟化碳和它们的混合物.

16. 权利要求 11 的组合物, 其中所说可水解成硅胶的硅烷的通式为 SiX_4 , 式中 X 选自卤素、烷氧基和酰氧基.

17. 如权利要求 16 的组合物, 其中能水解成硅胶的硅烷是四氯化硅.

18. 权利要求 11 的组合物, 该组合物进一步包括一氟化烯烃调聚物, 其中通式为 $C_mF_{2m+1}CH=CH_2$, 式中 m 为 1-30.

19. 权利要求 1 至 11 任一项所述组合物用于在基体表面涂覆

防水涂层的用途。

20.权利要求 19 的用途, 其中将组合物施于基体表面;

在基体表面上磨擦表面上的组合物以在基体表面上提供接触角至少 100° 的防水表面, 其后除去基体表面上剩余的组合物。

21.权利要求 20 的用途, 其中进一步包括在所说除去剩余组合物步骤后的加热基体表面的步骤。

22.权利要求 19 的用途, 其中使用组合物的步骤包括提供在溶剂中的全氟烷基烷基硅烷和选自能水解成硅胶的硅烷和硅氧烷的化合物的混合物的步骤。

说明书

防水表面组合物及其制备方法和用途

本申请是 USSN 08/363,803(1994 年 12 月 27 日提交)的部分继续申请,USSN 08/363,803 是 USSN 08/220,353(1994 年 3 月 30 日提交,现已放弃)的部分继续申请,USSN 08/220,353 是 USSN 07/589,235(1990 年 9 月 28 日提交,现 USP 5,308,705)的部分继续申请,USSN 07/589,235 是 USSN 07/503,587(1990 年 4 月 3 日提交,现 USP 4,983,459)的部分继续申请。

本发明一般涉及表面处理技术,特别是生产在各种基体上的防水表面的技术,更特别是改进这种防水表面的耐久性。

Yoneda 等人的 USP 5,314,731 叙述了一表面处理基体,它有至少两个处理表面层,第一外部层是用能与水形成至少为 70° 的接触角的表面的至少含一个 Si—NCO 基团的化合物处理得到,第二下部层是用选自异氰酸酯硅烷化合物和可水解的硅烷化合物的至少一种反应性硅烷化合物处理得到的。

Franz 等人的 USP 4,983,459 和 4,997,684 分别公开了用一全氟烷基烷基硅烷和一氟化烯烃调聚物进行处理在玻璃表面上提供一经久耐用的不湿性表面制品和方法。

Franz 等人的 USP 5,308,705 叙述了用全氟烷基烷基硅烷和氟化烯烃调聚物处理在玻璃以外的基体上提供不湿表面性质的方法。

Goodwin 的 USP 5,328,768 公开了一玻璃基体,其表面首先用二氧化硅底层处理,再用全氟烷基烷基硅烷处理。

本发明提供具有高防水性和高润滑性的基体表面。基体表面的排水和排污物的经久耐用性是在基体表面上施用全氟烷基烷基硅烷化合物和可水解硅烷或硅氧烷化合物得到改进的。可水解硅烷或硅氧烷化合物是能水解缩合形成硅胶的化合物,其功能是用作整体底层化合物。本发明的表面处理提高了表面的排水和排污物的耐久性,而不要求有分层的底层。高排水性和高润滑性是由全氟烷基烷基硅烷提供的。可水解硅烷或硅氧烷也给予反应性干燥的溶剂。本发明的全氟烷基烷基硅烷和可水解硅烷或硅氧烷表面处理也提高了基体表面的抗磨性。增高的抗湿、抗紫外辐射和机械磨擦性是由可水解缩合成硅胶的硅烷或硅氧烷化合物提供的。

在基体表面施用全氟烷基烷基硅烷得到排雨水和污秽物的耐久性,可在施用前将其与能水解成硅胶的硅烷、硅氧烷或硅烷和/或硅氧烷化合物的混合物混合得到提高。按照本发明,全氟烷基烷基硅烷和能水解成硅胶的硅烷、硅氧烷或硅烷和/或硅氧烷化合物的混合物混合施用于玻璃表面形成的涂层比没有可水解成硅胶的硅烷、硅氧烷或硅烷和/或硅氧烷化合物混合物形成的涂层更耐久。

将全氟烷基烷基硅烷和可水解的硅烷和/或硅氧烷施用于基体表面以生产本发明的制品最好是以胶体悬浮体系或溶液的形式,最好是在非质子传递溶剂中,最好是烷烃或烷烃混合物或者氟化溶剂。本发明优选溶液可用任何常规技术,诸如浸渍、流挂、擦拭或喷雾法,将其施用于基体表面。硅烷与基体表面反应后,除去过剩的溶液,得到抗磨性改进了的耐久的不湿性润滑表面,本发明提供了底层

的耐久性优点,而不需要施用分别的底层的附加步骤。使用完全水解的硅烷和/或硅氧烷改进了硅烷表面的耐湿、耐紫外光和耐磨性能,经克利夫兰室、QUV(FS40 或 B313 紫外灯)和湿式滑块磨耗试验,指明产品的使用寿命较长。

上述能水解形成硅胶的化合物选自硅烷和硅氧烷。

适合的能水解形成硅胶的硅烷以具有通式 SiX_4 为宜, 其中的 X 是可水解基团, 一般选自为卤素、烷氧基和酰氧基。

优选的硅烷是其中的 X 最好是氯、溴、碘、甲氧基、乙氧基和乙酰氧基的硅烷。优选的可水解硅烷包括四氯硅烷、四甲氧基硅烷和四乙酰氧基硅烷。

适合的硅氧烷以具有通式 $\text{Si}_Y\text{O}_Z\text{X}_{4Y-2Z}$ 为宜, 其中的 X 选自卤素、烷氧基和酰氧基, Y 为 2 或大于 2, Z 为 1 或大于 1。 $4Y-2Z>0$, 优选的可水解硅氧烷包括六氯二硅氧烷、八氯三硅氧烷和高级低聚物氯硅氧烷。

可水解硅烷或硅氧烷有两个功能。其一是变成涂层的一部分并使其具有耐气候和耐磨性。另一功能是干燥溶剂。一般说来, 烃溶剂可含 50—200ppm 的水。其它溶剂的含水量可以高得多。例如, 含 200ppm 水的溶剂将有足够的水去部分水解 0.5% (重量) 浓度的全氟烷基烷基硅烷, 可完全水解的硅烷或硅氧烷在加全氟烷基烷基硅烷以前能够消除或减少溶剂的含水量。不然, 部分水解的全氟烷基烷基硅烷可能得到不足的涂层沉积或极差的耐久性。

优选的全氟烷基烷基硅烷的通式为 $\text{R}_m\text{R}'_n\text{SiX}_{4-m-n}$, 其中的 R 是全氟烷基烷基基团, m 一般是 1、2 或 3, n 一般是 0、1 或 2, $(m+n)<4$; R' 是乙烯基或烷基, 优选甲基、乙基、乙烯基或丙基; X 最好是诸如卤素、酰氧基和/或烷氧基的基团。优选全氟烷基烷基中的全氟烷基部

分为 $\text{CF}_3\text{—C}_{30}\text{F}_{61}$, 优选 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{—C}_{18}\text{F}_{37}$, 特别是 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{—C}_{12}\text{F}_{25}$; 其烷基部分最好是乙基。R' 最好是甲基或乙基。优选的 X 包括可水解的氯、溴、碘、甲氧基、乙氧基和乙酰氧基。本发明的优选的全氟烷基烷基硅烷包括全氟烷基乙基三氯硅烷、全氟烷基乙基三甲氧基硅烷、全氟烷基乙基三乙酰氧基硅烷、全氟烷基乙基二氯(甲基)硅烷和全氟烷基乙基二乙氧基(甲基)硅烷。

这些优选的全氟烷基乙基硅烷似乎与基体表面的结合点在分子基础上进行反应, 全氟烷基乙基硅烷的强表面结合力产生了与水滴呈现高接触角的耐久性基体表面, 一般该接触角至少 100° 的防水表面, 说明了其高防水性。

适合的溶剂包括异丙醇、乙醇、己烷、庚烷、矿油精、丙酮、甲苯和石脑油, 优选的溶剂是烷烃或卤代烃溶剂, 诸如三氯三氟乙烷、二氯甲烷, 和全氟化的有机化合物, 诸如全氟化碳, 以及上述溶剂的混合物。硅烷浓度约为 0.005—50%, 优选约 0.05—5%。溶剂可就在环境温度下在空气中干燥而蒸发, 或者最好可用擦拭法除这剩的溶液。

硅烷也可进行交联以形成更耐久的涂层。固化最好用加热硅烷处理的表面来完成。一般, 固化温度至少为 150°F (约 66°C) 是优选的, 特别 200°F 以上 (约 93°C)。适合的约 200°F (93°C) 下的固化周期为约 30 分钟。较高的温度和较短的加热时间可能更有效。在 $400\text{—}500^\circ\text{F}$ (约 $204\text{—}260^\circ\text{C}$) 下 2—5 分钟的固化周期可以是优选的, 特别是在约 470°F (约 243°C) 下约 3 分钟。在硅烷组合物中也可包括一氟化烯烃调聚物, 如 USP5, 308, 705 所述, 其通式最好是 $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{CH}=\text{CH}_2$, 其中 m 是 1—30, 优选 1—16, 更优选 4—10。另外, 基体表面还可以与蒸气形式的全氟烷基烷基硅烷接触。

所说的接触角是用停滴法测定的, 使用 Lord Manufacturing,

Inc. 制造的改良的俘泡指示器, 装有 Gaertner Scientific Goniometer 光学部件, 被测表面置于水平位置, 面朝上, 置于光源前。将一滴水置于表面上、光源前, 这样能看到静止的水滴的轮廓, 用装有圆形分度规校准的测角仪伸缩镜头测定接触角。

气候室包括克利夫兰凝聚宝(CCC)和 QUV 测试器(The Q-Panel Co. 产品, Cleveland, OH)。CCC 是在室内环境中 140°F(60℃) 的蒸气温度下工作的, 其结果是在试验表面上有恒定的水凝聚。QUV 测试器使用黑板温度 65—70℃ 下 8 小时 UV(B313 或 FS40 紫外灯)周期和 50℃ 下 4 小时凝聚湿度。

从下面的具体实施例的叙述, 本发明将会得到进一步的了解。

实施例 I

将 1 克四氟硅烷和 1 克全氟烷基烷基硅烷在 40 克三氟三氟乙烷(氟里昂^R TF 溶剂, DuPont 公司产品)中混合制备溶液。全氟烷基烷基硅烷包括全氟烷基乙基三氟硅烷, 其中的全氟烷基部分主要包括 C₆F₁₃—C₁₈F₃₇。为进行比较, 混合对比溶液时不使用四氟硅烷。用棉垫将溶液施于 3.9mm 厚的 Solex^R 浮法玻璃(PPG Industries, Inc. 产品)的与环境接触的一面。试样于 200°F(93℃)下固化 1 小时。用溶剂洗去玻璃表面上剩余的硅烷。在 CCC 和 QUV—FS40 气候室中进行试样的耐气候试验, 涂覆效果用静止水滴的接触角测定。结果示于下表。

表 I

CCC			OUV-FS40		
小时	底层	无底层	小时	底层	无底层
0	105°	105°	0	107°	106°
496	102°	87°	319	106°	102°
927	67°	60°	1332	91°	89°
1669	49°	40°	2115	83°	79°
			2498	78°	70°
			2943	72°	57°

实施例 II

制备四种溶液, 每一溶液均在 Isopar L 溶剂(烷烃混合物, Exxon 产品)中溶解 0.5% (重量) 的全氟己基乙基三氟硅烷。溶液中的四氟硅烷浓度各为 0.0、0.2、0.45 和 0.79% (重量)。添加次序依次为 Isopar L、四氟硅烷、全氟烷基乙基三氟硅烷, 以利用可水解的四氟硅烷进行溶剂的反应干燥。将四种溶液涂覆在厚 0.182 英寸 (4.6mm) 的透明浮法玻璃试样的锡表面, 在 CCC 室中测试。用静止水滴的接触角测定涂覆效果, 从下表可见, 在此范围内可水解硅烷的浓度增加改进了全氟烷基烷基硅烷表面处理的耐久性。

表 II

小时	CCC 接触角 (°)			
	底溶液浓度(重量百分)			
	0	0.2	0.45	0.79
0	115	115	114	114
122	81	89	105	105
284	54	65	77	81
475	36	44	58	69
642	--	--	--	47

实施例 III

制备四种溶液,每一溶液均为在 Fluorinert^R FC—77 溶剂(3M 产品)中 2.5%(重量)实施例 I 中所述的全氟烷基乙基三氯硅烷和 2.5%(重量)的全氟烷基乙烯的溶液。各溶液中有 0.0、1.0、2.0、和 5.0%(重量)浓度的四氯硅烷。将此四种溶液涂覆在 0.187 英寸(4.7mm)厚的透明浮法玻璃试样的锡表面,试样在 300°F(149℃)下固化 15 分钟。将样品在 CCC 和 QUV B—313 室中进行测试。用静止水滴接触角测定涂覆效果。结果见下表。

表 III

小时	CCC 接触角 (°)			
	底溶液浓度(重量百分)			
	0	1.0	2.0	5.0
0	113	113	115	114
162	95	109	114	112
348	73	81	98	93
684	31	41	43	34

表 IIIB

小时	OUVB-313 接触角 (°)			
	底溶液浓度(重量百分)			
	0	1.0	2.0	5.0
0	113	114	117	116
566	107	111	111	109
1375	82	95	95	87
2095	72	80	84	71

实施例 IV

制备的溶液包括 Isopar L 溶剂中的 0.5% (重量) 全氟烷基乙基三氟硅烷, 再加和 不加 0.5% (重量) 的四氟硅烷。采用的三种全氟烷基乙基三氟硅烷如下:

1H, 1H, 2H, 2H—十三氟辛基三氟硅烷(“辛基”),

1H, 1H, 2H, 2H—十七 氟癸基三氟硅烷(“癸基”)或

实施例 I 所述的全氟烷基乙基三氟硅烷混合物。

在此试验中使用经加热处理模拟弯曲圆(程度不需太大)的退火 Solex^R (索氏)玻璃试样和透明浮法玻璃试样。索氏玻璃厚 0.157 英寸(4mm), 透明浮法玻璃厚 0.090 英寸(2.3mm), 其锡表面进行处理。样品在 QUV B—313 室和湿式滑动磨耗试验机 (Sheen Instruments Ltd., Model 903) 上测试。湿式滑动磨耗试验机用铝块进行改良, 铝块上有两个自动风档刷片, 这种结构的湿式滑动磨耗试验有不平常的高压刷臂负荷, 可以部分湿和部分干。这些刷片的工作行程比正常用于车辆的更加严密。涂覆效果的测定是用静止水滴接触角。加号“+”指在下表的涂层配方中有四氟硅烷存在。

表 IVA

小时	QUVB-313 接触角 (°)					
	辛基	辛基+	癸基	癸基+	混合物	混合物+
0	116	112	111	115	111	118
163	102	105	87	112	102	116
352	95	95	84	107	100	111
496	82	88	74	102	89	106
659	79	80	66	93	82	99
827	70	85	60	89	82	103

表 IVB

周期	Wet 湿式滑动磨损接触角 (°)					
	辛基	辛基+	癸基	癸基+	混合	混合+
0	113	117	111	116	115	117
200*	86	104	79	108	86	108
600*	52	99	78	106	79	105
5000	35	84	47	91	82	92

* 200 和 600 周循环的数据是用 0.5% (重量) 的 Hi-Sil^R 233 合成沉降二氧化硅水浆液得到的。5000 周循环的数据是仅用去离子水得到的。

实施例 V

对照溶液是混合 95 克 FC—77 溶剂, 2.5 克全氟烷基乙基三氟硅烷(全氟烷基 = $C_6F_{13}-C_{18}F_{37}$) 和 2.5 克全氟烷基乙烯得到的。含底涂层溶液是混合 188 克 FC—77 溶剂、5.0 克全氟烷基乙基三氟硅烷、5.0 克全氟烷基乙烯(全氟烷基 = $C_6F_{13}-C_{18}F_{37}$) 和 2 克四氟硅烷制备的。只有底涂层的溶液的制备是用 198.4 克 FC—77 溶剂和 1.6 克四氟硅烷。用棉垫将这些溶液施于厚 4.9mm 的透明浮法玻璃的锡表面, 选择的试样在用对照溶液或含全氟烷基烷基硅烷和四氟硅烷的溶液涂覆前涂覆底层溶液, 将试样在 300°F (149°C) 下固化 15 分钟。用溶剂洗涤将多余的硅烷从玻璃表面除去。试样在 CCC 中进行耐气候试验。涂覆效果以静止水滴的接触角测定。

表 V				
CCC 接触角(°)				
小时	无底层		底层	
	无整体底层	整体底层	无整体底层	整体底层
0	114	114	113	114
232	116	116	117	115
398	100	110	109	110
590	49	78	75	86
918	29	39	31	41

含有能水解成二氧化硅胶的硅烷溶液导致生成更耐久的涂层,不论玻璃是否分别用可水解的硅烷溶液预先以二氧化硅打底层。

上面实施例的提出是对本发明进行说明。各种不同的全氟烷基硅烷、可水解硅烷、溶剂和浓度均可用任何常规技术施用并在适合的溫度下最佳化固化适当的时间以在任何种类的玻璃和塑料基体和其它的无机表面,诸如金属、陶瓷、搪瓷和/或金属氧化物膜上提供耐用的不湿性表面。本发明的处理基体特别适合于汽车和飞机部件,以及建筑组件、镜头和 CRT 板。