



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113166485 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(21) 申请号 201980077656.4

(22) 申请日 2019.10.08

(30) 优先权数据

62/747,254 2018.10.18 US

62/902,606 2019.09.19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.05.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2019/058570 2019.10.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/079530 EN 2020.04.23

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 马俊 景乃勇 摩西·M·戴维

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 李博

(51) Int.Cl.

*C08K 5/54* (2006.01)

*C09D 5/00* (2006.01)

*C09D 7/63* (2018.01)

*C07F 7/02* (2006.01)

权利要求书3页 说明书31页

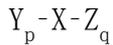
(54) 发明名称

硅烷醇组合物及使用方法

(57) 摘要

本文描述了包含硅烷醇化合物的组合物,该硅烷醇化合物由水性溶液适当地合成、储存和涂覆。一旦在合适的表面上涂覆并固化,该水性硅烷醇组合物就得到可清洁且耐磨的表面,诸如通过用干布或毛巾摩擦而释放永久性标记的干擦表面。本文还公开了制备该硅烷醇化合物的方法、制备可清洁基底的方法、以及使用本发明所公开的方法适当地形成的可清洁基底。

1. 一种具有以下结构的硅烷醇化合物:



其中

Y为 $[(R^1O)_iR^2_jSi]$ , 每个 $R^1$ 独立地为氢、甲基或乙基, 每个 $R^2$ 独立地为具有1至6个碳的烷基基团,  $i$ 为介于1和3之间的整数,  $j$ 为介于0和2之间的整数, 并且 $i+j=3$ ;

Z为 $[N(R^3)(R^4)-(CH_2)_m-C(G^1_a)-G^2_b]$ , 其中每个 $G^1$ 独立地选自H和OH, 并且每个 $G^2$ 独立地选自 $SO_3$ 、 $OSO_3$ 、 $PO_3$ 、 $CO_2$ 、或它们的质子化或盐形式,  $a$ 为0至2,  $b$ 为1-2, 并且 $a+b=3$ ,  $R^3$ 为氢或具有1至18个碳的烷基、芳基或烷芳基基团,  $R^4$ 为未配位或与氢原子配位的电子对, 并且 $m$ 为介于2和10之间的整数;

$p$ 和 $q$ 独立地为具有1至1000的值的整数, 进一步地, 其中 $p:q$ 的比率介于2:1和1:10之间;

$p$ 个部分Y中的每个部分Y是相同的或不同的, 并且 $q$ 个部分Z中的每个部分Z是相同的或不同的; 并且

X为包含共价键的连接基团, 所述共价键将一个或多个部分Y连接至一个或多个部分Z。

2. 根据权利要求1所述的硅烷醇化合物, 其中一个或多个 $R^1$ 为氢。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的硅烷醇化合物, 其中基本上所有 $R^1$ 为氢。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的硅烷醇化合物, 其中一个或多个 $j$ 为1或2, 并且一个或多个 $R^2$ 为甲基。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的硅烷醇化合物, 其中一个或多个 $R^3$ 为氢。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的硅烷醇化合物, 其中一个或多个 $R^3$ 为具有1至8个碳的烷基、芳基或烷芳基基团。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的硅烷醇化合物, 其中一个或多个 $R^4$ 为与氢原子配位的电子对。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的硅烷醇化合物, 其中一个或多个 $m$ 为2或3。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的硅烷醇化合物, 其中 $p$ 和 $q$ 均具有介于1和10之间的值。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的硅烷醇化合物, 其中 $p:q$ 的比率介于2:1和1:2之间。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物, 其中至少一个 $G^1$ 为H。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物, 其中 $a$ 为2。

13. 根据权利要求12所述的硅烷醇化合物, 其中 $G^1$ 的所有实例均为H。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物, 其中至少一个 $G^2$ 为 $SO_3$ 或其质子化或盐形式。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物, 其中至少一个X为烃基。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物, 其中至少一个 $G^2$ 为 $PO_3H$ 、 $CO_2$ 、 $OSO_3$ 、或它们的质子化或盐形式。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物, 其中至少一个 $G^1$ 为OH。

18. 根据权利要求18所述的硅烷醇化合物, 其中仅一个 $G^1$ 为OH。

19. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物, 其中 $a$ 为1。

20. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物,其中b为2。
21. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物,其中每个G<sup>2</sup>为PO<sub>3</sub>H或其质子化或盐形式。
22. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物,其中每个X为烃基。
23. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物,其中至少一个X为插入有一个O原子的烃基。
24. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物,其中每个X为烃基。
25. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物,其中每个X为插入有一个O原子的烃基。
26. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物,其中每个X为插入有一个O原子并且被一个羟基基团取代的烃基。
27. 根据权利要求26所述的硅烷醇化合物,其中至少一个X包含-OCH<sub>2</sub>CH(OH)-CH<sub>2</sub>-部分,并且其中所述CH<sub>2</sub>基团共价键合到Z的氮原子。
28. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物,其中p为1。
29. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物,其中q为1。
30. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物,其中p=q=1。
31. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物,其中所述硅烷醇化合物为化合物1至化合物22中任一者的化合物。
32. 根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物,其中所述硅烷醇化合物为化合物1至化合物13中任一者的化合物。
33. 根据权利要求1至31中任一项所述的硅烷醇化合物,其中所述硅烷醇化合物为化合物14至化合物22中任一者的化合物。
34. 一种组合物,所述组合物包含水和根据前述权利要求中任一项所述的硅烷醇化合物。
35. 根据权利要求34所述的组合物,其中所述硅烷醇化合物还包含抗衡离子。
36. 根据权利要求34所述的组合物,其中所述抗衡离子包括锂。
37. 根据权利要求34至36中任一项所述的组合物,其中所述硅烷醇化合物以所述组合物的约100ppm至约50重量%存在于所述组合物中。
38. 根据权利要求34至37中任一项所述的组合物,其中所述组合物还包含硅酸锂。
39. 根据权利要求34至38中任一项所述的组合物,其中所述组合物不含挥发性有机化合物。
40. 一种制备可清洁基底的方法,包括:  
将根据权利要求1至34中任一项所述的硅烷醇化合物或根据权利要求34至39中任一项所述的组合物涂覆在反应性表面上;以及  
将所述被涂覆的表面加热至50°C至200°C的温度并保持约1秒至约5小时。
41. 根据权利要求40所述的方法,其中所述反应性表面是包含多个硅氧烷基团(≡Si-O-Si≡)的硅质层。
42. 根据权利要求40至41中任一项所述的方法,其中所述反应性表面是包含多个硅烷醇基团(-Si-OH)的硅质层。

43. 根据权利要求40至42中任一项所述的方法,其中所述反应性表面包含钻石样玻璃。

44. 一种包括可清洁表面的制品,所述制品包括:

基底,所述基底具有反应性表面;以及

在所述反应性表面上反应的根据权利要求1至32中任一项所述的硅烷醇化合物的残基。

45. 根据权利要求44所述的制品,其中所述硅烷醇化合物还包含锂抗衡离子。

46. 硅烷醇组合物用于制备包括可清洁表面的制品的用途,所述硅烷醇组合物包含水和根据权利要求1至32中任一项所述的硅烷醇化合物。

47. 根据权利要求34至39中任一项所述的硅烷醇组合物用于制备包括可清洁表面的制品的用途。

## 硅烷醇组合物及使用方法

### 技术领域

[0001] 本公开整体涉及硅烷醇组合物、制备该组合物的方法、将该组合物施加到一个或多个表面以形成可清洁表面的方法、包含该硅烷醇组合物的制品、具有可清洁表面的制品以及使用具有可清洁表面的制品的方法。

### 背景技术

[0002] 由提供各种性质组合的多种材料制备具有可书写清洁表面的制品。例如，通常以平板型式商业制造的所谓“干擦”表面由于其易用性和灵活性已被用作可清洁、可复写的表面多年。理想的是，这种板使得用户能够用毡尖记号笔标记干擦表面，然后例如通过用布、擦除器等擦拭，以类似于从粉笔板擦除粉笔的方式将表面擦拭干净。从这个意义上来说，此类板提供了以比在黑板上使用粉笔更干净且更便利的方式显示临时标记的装置，并且还比可复写数字表面更便宜且更简单。

[0003] 干擦表面的便利性和低成本已导致干擦技术的广泛市场采用。然而，一些干擦表面仍与可清洁性差和/或对多个清洁/复写循环的耐久性差的问题相关联。常规的玻璃和瓷表面易于用专门配制的“干擦记号笔”进行标记，然后可在标记后不久（诸如一天后）容易地擦去（例如，用布或用于擦除干擦记号笔油墨的“干擦器”）而不使用溶剂。然而，干燥的油墨组合物随着时间的推移而形成对此类表面的粘附，变得难以或甚至无法在不使用溶剂的情况下去除。

[0004] 该问题也与非玻璃质干擦板的表面密切关联。另外，对于非玻璃质干擦表面，常常观察到，随着时间的推移，干燥的油墨变得在不使用溶剂的情况下可部分去除，留下看起来脏的表面。这种常见的观察在行业中被称为“拖毛”。非玻璃质干擦板表面由多种材料形成，包括膜、涂层、带涂层的膜、膜层合物和带涂层的膜层合物；以及这些材料与例如纸张或纸板、金属（诸如铝或钢）或热塑性/热固性材料（诸如三聚氰胺）的一个或多个支撑层的组合。所述一个或多个支撑层被设计并适于提供足以有利于书写动作的稳健性和刚度。

[0005] 另外，所谓“永久性”记号笔油墨（诸如存在于由美国乔治亚州亚特兰大的诺威品牌公司（Newell Brands of Atlanta, GA）出售的 SHARPIE® 钢笔中的油墨）趋于快速且紧密地粘附到玻璃质表面和非玻璃质表面两者。这与此类油墨的所述用途相称。用永久性油墨标记的干擦表面（经常意外发生）可被永久性染色或者可能需要使用诸如异丙醇的溶剂去除油墨。目前市场上正在用水性制剂代替异丙醇和其他 VOC。因此，用于干擦板的清洁组合物可包含水和表面活性剂，通常含有少量可与水混溶的溶剂，该可与水混溶的溶剂的蒸气压低于水的蒸气压。从环境、健康和安全的角度来看，这种清洁剂是优选的，但与诸如异丙醇的溶剂相比，其在清洁干擦表面方面的有效性通常低得多。另外，这种清洁剂通常不能有效地从干擦板去除永久性记号笔油墨。

[0006] 两性离子三烷氧基硅烷偶联剂及其制备可清洁表面的用途在美国专利 9,527,336 中有所描述。此类偶联剂与前述应用以及制备和使用可清洁表面的相关用途相关。经硅烷处理的表面表现出期望的可清洁性和耐久性/耐磨性。然而，众所周知，三烷氧基硅烷偶联

剂必须储存在非水性溶剂中,以防止硅烷部分在预期使用之前水解和缩合。对应于三烷氧基硅烷化合物中的烷氧基基团的醇通常用作溶剂;因此,乙醇或甲醇是分别用于储存和递送三乙氧基硅烷化合物和三甲氧基硅烷化合物的选择溶剂。

## 发明内容

[0007] 本公开的发明人已发现,一直需要一种可清洁、可复写表面,该可清洁、可复写表面表现出在多种条件下对用多种书写工具书写的优异接受性,同时还提供稳健、耐久的干擦性能。需要此类表面具有改善的可清洁性和低拖毛特性。

[0008] 另外,本公开的发明人认识到,出于环境原因以及健康和原因,配制采用水代替醇作为溶剂的干擦涂料或材料将是有利的。具体地,避免使用甲醇作为溶剂将是有利的,因为其具有毒性。并且需要使用在水性溶液或分散体中稳定的化合物来形成此类表面,以便能够进行水性储存。

[0009] 另外,本公开的发明人认识到,还需要采用水性方法来制造此类表面。

[0010] 为了解决本文所述需求中的至少一些需求,本公开的发明人发明了一种包含水和硅烷醇化合物的组合物,该硅烷醇化合物具有以下结构

[0011]  $Y_p-X-Z_q$

[0012] 其中Y为 $[(R^1O)_iR^2_jSi]$ ,每个 $R^1$ 独立地为氢、甲基或乙基,每个 $R^2$ 独立地为具有1至6个碳的烷基基团,i为介于1和3之间的整数,j为介于0和2之间的整数,并且 $i+j=3$ ;Z为 $[N(R^3)(R^4)-(CH_2)_m-C(G^1_a)-G^2_b]$ ,其中每个 $G^1$ 独立地选自H和OH,并且每个 $G^2$ 独立地选自 $SO_3$ 、 $OSO_3$ 、 $PO_3$ 、 $CO_2$ 、或它们的部分或完全质子化的形式、或它们的盐,a为0至2,b为1-2,并且 $a+b=3$ ;并且进一步地,其中 $R^3$ 为氢或具有1至18个碳的烷基、芳基或烷芳基基团, $R^4$ 为未配位或与氢原子配位的电子对,并且m为介于2和10之间的整数;p和q独立地为具有1至1000的值的整数,进一步地,其中p:q的比率介于2:1和1:10之间;p个部分Y中的每个部分Y是相同的或不同的,并且q个部分Z中的每个部分Z是相同的或不同的;并且X为包含共价键的连接基团,该共价键将一个或多个部分Y连接至一个或多个部分Z。

[0013] 在一些实施方案中,至少一个 $R^1$ 为氢。在一些实施方案中,所有或基本上所有 $R^1$ 为氢。在一些实施方案中, $R^2$ 为甲基。在一些实施方案中, $R^3$ 为氢。在一些实施方案中, $R^3$ 为具有1至8个碳的烷基、芳基或烷芳基基团。在一些实施方案中, $R^4$ 为与氢原子配位的电子对。在一些实施方案中,m为2或3。在一些实施方案中,p和q均具有介于1和10之间的值。在一些实施方案中,p和q均具有介于1和5之间的值。在一些实施方案中,p:q的比率介于2:1和1:2之间或介于1:1和1:2之间。在一些实施方案中,p为1并且q为1。

[0014] 结构 $Y_p-X-Z_q$ 包含在X和一个Y之间的至少一个共价键;以及在X和一个Z之间的至少一个共价键。在一些实施方案中,多于一个Y共价键合到X;在一些实施方案中,所有Y共价键合到X。在一些实施方案中,多于一个多于一个Z共价键合到X;在一些实施方案中,所有Z共价键合到X。在一些实施方案中,多于一个Y和多于一个Z共价键合到X;在一些实施方案中,所有Y和所有Z共价键合到X。在一些实施方案中,恰好有一个Y键合到X。在一些实施方案中,恰好有一个Z键合到X。在一些实施方案中,恰好有一个Y和恰好有一个Z键合到X。这些实施方案中的任一个实施方案可适当地用于本文的水性溶液中以提供一个或多个可清洁表面。

[0015] 在一些实施方案中,连接基团X为具有1至20个碳的烃基基团。在一些实施方案中,

X还包含一个或多个氧原子或氮原子。当X包含一个或多个氧原子时,所述一个或多个氧原子最常间杂烃基基团、作为侧羟基基团存在、或两者。

[0016] 本文还公开了包含水和硅烷醇化合物的组合物。在一些实施方案中,一种或多种硅烷醇化合物以按组合物的总重量计约100ppm至约50%存在于硅烷醇组合物中。在一些实施方案中,所述组合物还包含助剂,诸如例如硅酸盐。

[0017] 本文还公开了制备可清洁基底的方法,该方法包括将如本文所述的硅烷醇组合物涂覆在反应性表面上;并且将被涂覆的表面加热到约50°C至约200°C的温度并保持约1秒至约5小时。在一些实施方案中,反应性表面包含钻石样玻璃。

[0018] 其他目的和特征将在下文中部分地显而易见并且部分地指出。

## 具体实施方式

[0019] 虽然本公开提供了对优选实施方案的引用,但本领域的技术人员应当认识到,在不脱离本公开的实质和范围的情况下,可在形式和细节上作出修改。对各种实施方案的引用并不限制本文所附权利要求书的范围。此外,本说明书中示出的任何实例并非旨在进行限制,而只是示出所附权利要求书的许多可能实施例中的一些。

### [0020] 定义

[0021] 除非另有定义,否则本文使用的所有技术和科学术语具有与本领域中普通技术人员通常所理解的相同的含义。如有冲突,以本文档(包括定义在内)为准。下文描述了优选的方法和材料,但与本文所述的那些类似或等同的方法和材料也可用于本公开的实践或测试。本文提及的所有出版物、专利申请、专利及其他参考文献全文以引用方式并入。本文所公开的材料、方法和示例仅是例示性的,并非旨在限制。

[0022] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”、“能够”、“含有”及其变体旨在为不排除额外动作或结构的可能性的开放式过渡短语、术语或词语。除非上下文中另有明确说明,否则单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括多个指代物。本公开还设想了“包括本文所呈现的实施方案或元件”、“由本文所呈现的实施方案或元件组成”和“基本上由本文所呈现的实施方案或元件组成”的其他实施方案,无论是否明确阐述。

[0023] 如本文所用,术语“任选的”或“任选地”意指随后描述的事件或情形可发生但非必须发生,并且该描述包括事件或情形发生的情况以及事件或情形未发生的情况。

[0024] 如本文所用,术语“基本上”意指在美国专利法中解释该术语时的“基本上由.....组成”,并且包括在美国专利法中解释该术语时的“由.....组成”。例如,“基本上不含”指定化合物或材料的溶液可不含该化合物或材料,或者可具有诸如通过非预期的污染、副反应或不完全纯化而存在的少量的该化合物或材料。“少量”可以是痕量、不可测量的量、不妨碍值或特性的量、或上下文中提供的一些其他量。具有“基本上仅”所提供的组分列表的组合物可仅由那些组分组成,或者具有痕量的某些其它组分存在,或者具有一种或多种不实质影响组合物特性的附加组分。另外,用于描述本公开的实施方案的修饰例如组合物中的成分的类型或量、特性、可测量的量、方法、值或范围的“基本上”是指不以否定预期组成、特性、量、方法、值或范围的方式影响总体列举的组成、特性、量、方法、值或范围的变化。在被术语“基本上”修饰的情况下,本文所附权利要求包括根据该定义的同量。

[0025] 当用于描述元件时,术语“独立地”意指该元件的每个实例的特性与该元件的其他

实例的特性不相关。例如,如果元件E可独立地选自物质A和B,则元件E-E可为A-A、A-B、B-A或B-B。

[0026] 术语“硅烷醇”用于包括具有一个或多个Si-OH部分的化合物以及具有Si-OAlk(其中Alk为烷基)部分(诸如Si-O-甲基、Si-O-乙基等)的那些化合物,所述化合物易于在具有适于此类水解的pH的水性流体中水解成Si-OH部分。

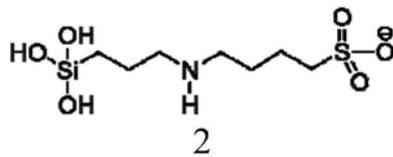
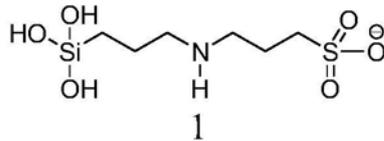
[0027] 论述

[0028] 本文描述了一种具有以下结构的硅烷醇化合物:

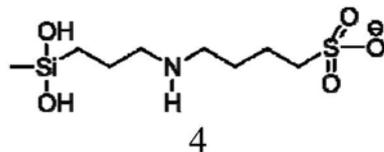
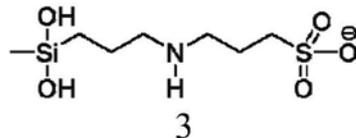
[0029]  $Y_p-X-Z_q$

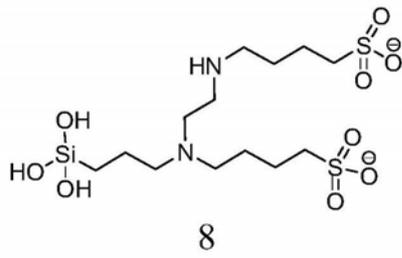
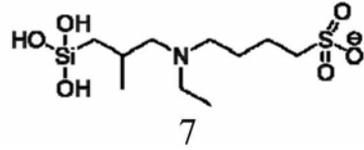
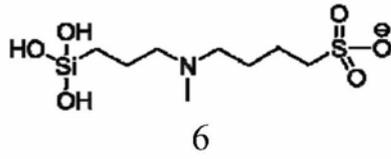
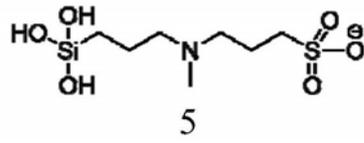
[0030] 其中Y为 $[(R^1O)_iR^2_jSi]$ ,每个 $R^1$ 独立地为氢、甲基或乙基,每个 $R^2$ 独立地为具有1至6个碳的烷基基团, $i$ 为介于1和3之间的整数, $j$ 为介于0和2之间的整数,并且 $i+j=3$ ;Z为 $[(R^3)(R^4)-(CH_2)_m-C(G^1)_a-G^2_b]$ ,其中每个 $G^1$ 独立地选自H和OH,并且每个 $G^2$ 独立地选自 $SO_3$ 、 $OSO_3$ 、 $PO_3$ 、 $CO_2$ 、或它们的质子化或盐形式, $a$ 为0至2, $b$ 为1-2,并且 $a+b=3$ ;并且进一步地,其中 $R^3$ 为氢或具有1至18个碳的烷基、芳基或烷芳基基团, $R^4$ 为未配位或与氢原子配位的电子对,并且 $m$ 为介于2和10之间的整数; $p$ 和 $q$ 独立地为具有1至1000的值的整数,进一步地,其中 $p:q$ 的比率介于2:1和1:10之间; $p$ 个部分Y中的每个部分Y是相同的或不同的,并且 $q$ 个部分Z中的每个部分Z是相同的或不同的;并且X为包含共价键的连接基团,该共价键将一个或多个部分Y连接至一个或多个部分Z。

[0031] 在一些实施方案中,一种或多种硅烷醇化合物具有对应于以下示例性但非限制性结构1-21中的一者的结构、或它们的部分或完全质子化形式、或它们的盐:

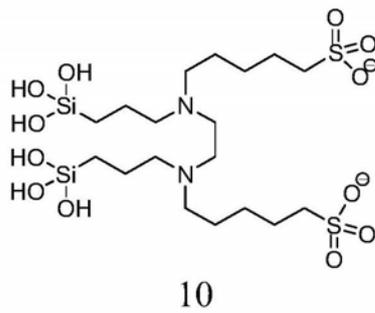
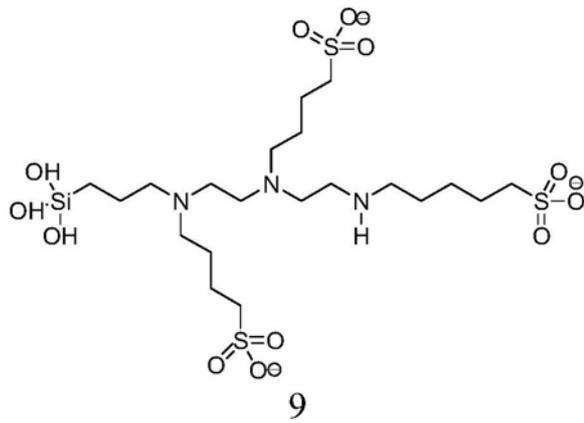


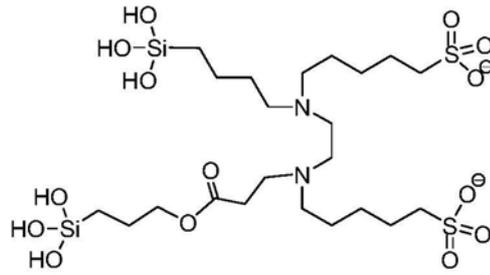
[0032]



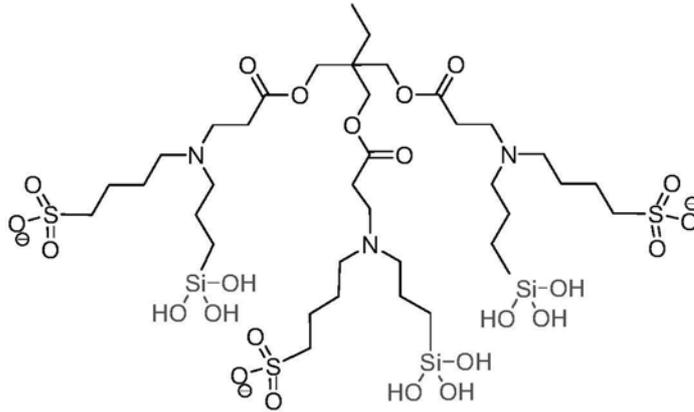


[0033]



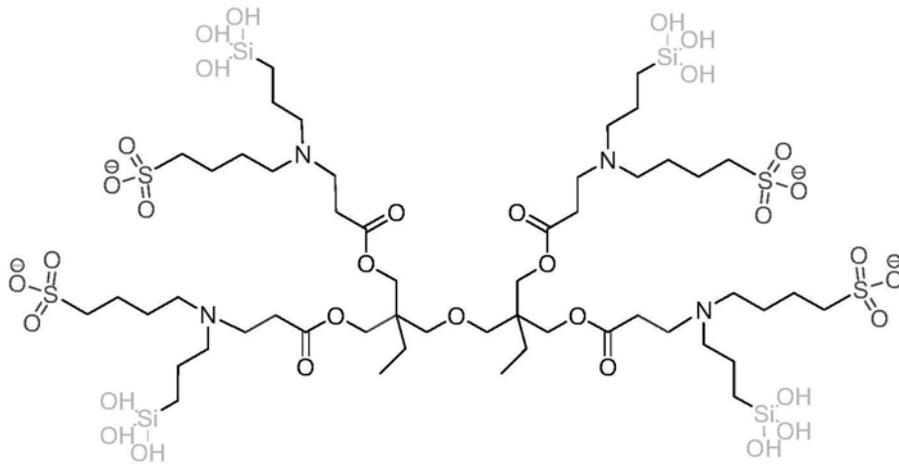


11

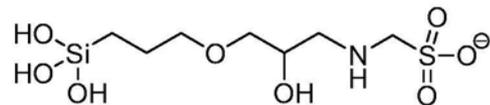


12

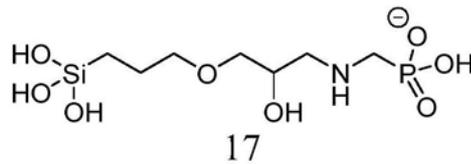
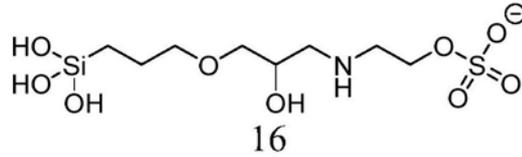
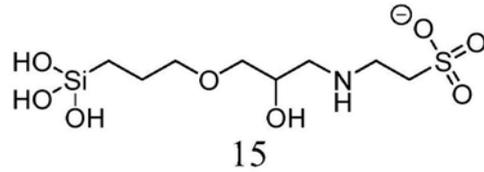
[0034]



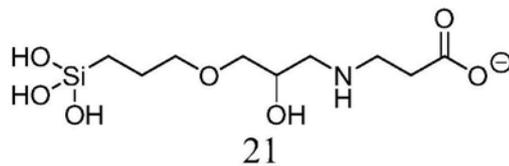
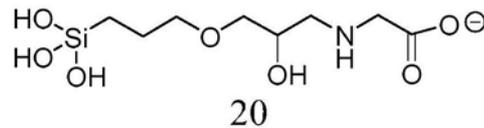
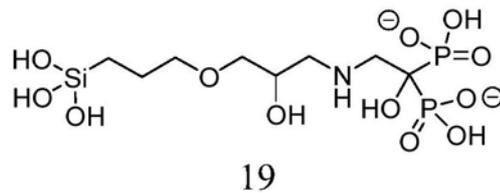
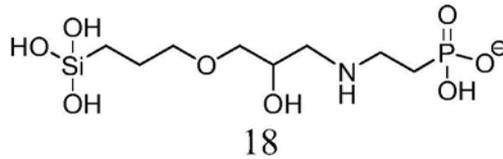
13



14



[0035]



[0036] 硅烷醇化合物的一个或多个Y部分 $[(R^1O)_iR^2_jSi]$ 被表征为硅烷醇部分。在硅烷醇化合物中存在p个硅烷醇部分Y,其中p为至少1并且为至多1000。在一些实施方案中,每种硅烷醇化合物包含至少一个为氢的 $R^1$ 。在一些实施方案中,p个部分Y中的每个部分Y包含至少一个为氢的 $R^1$ 。在一些实施方案中,所有或基本上所有 $R^1$ 为氢。在一些实施方案中,一个或多个 $R^1$ 为甲基或乙基。在一些实施方案中,一个或多个Y部分被选择为使得j为1或2。在一些此类实施方案中,一个或多个 $R^2$ 为甲基。在一些实施方案中,i为3,并且j为0;在其他实施方案中,i为2,并且j为1。在一些实施方案中,p为介于1和1000之间,诸如介于1和500之间、或介

于1和200之间、或介于1和100之间、或介于1和90之间、或介于1和80之间、或介于1和70之间、或介于1和60之间、或介于1和50之间、或介于1和40之间、或介于1和30之间、或介于1和20之间、或介于1和10之间、或介于1和9之间、或介于1和8之间、或介于1和7之间、或介于1和6之间、或介于1和5之间、或介于2和100之间、或介于3和100之间、或介于5和100之间、或介于10和100之间、或介于10和1000之间的整数；或者p为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20或更大，至多1000。

[0037] 一个或多个Z部分被表征为氨基酸部分，这意味着每个Z部分包含胺部分和酸性部分。酸性部分无需为羧酸；另一方面，酸性部分的特性取决于G部分的b数目的特性。在一些实施方案中，b为1，并且a为2。在其他实施方案中，b为3，并且a为0。在一些实施方案中，p为1。在一些实施方案中，q为1。在一些实施方案中，p和q均为1。

[0038] 在q个部分Z的一些实施方案中，一个或多个R<sup>4</sup>为未配位的电子对。在一些实施方案中，所有R<sup>4</sup>为未配位的电子对。在一些实施方案中，一个或多个R<sup>4</sup>为与氢原子配位的电子对。在一些实施方案中，所有R<sup>4</sup>为各自与氢原子配位的电子对。

[0039] 在q个部分Z的一些实施方案中，一个或多个m为介于2和10之间的整数。在一些实施方案中，所有m为介于2和10之间的整数，其中每个m独立地选择。在一些实施方案中，一个或多个m为2、3、4、5、6、7、8、9或10。在一些实施方案中，一个或多个m为2。在一些实施方案中，所有m为2。在一些实施方案中，一个或多个m为3。在一些实施方案中，所有m为3。

[0040] 硅烷醇化合物被表征为酸官能氨基部分。因此，在每个硅烷醇化合物中存在q个酸官能氨基部分Z，其中q为至少1并且为至多1000。在q个部分Z的每个部分Z中，R<sup>3</sup>独立地选择为氢或具有1至18个碳的烷基、芳基或烷芳基基团。在一些实施方案中，一个或多个R<sup>3</sup>为氢。在一些实施方案中，所有R<sup>3</sup>为氢。在一些实施方案中，一个或多个R<sup>3</sup>为具有1至8个碳的烃基基团。在一些实施方案中，所有R<sup>3</sup>为具有1至8个碳的烃基基团。在一些实施方案中，一个或多个R<sup>3</sup>为具有1至8个碳的烷基、芳基或烷芳基基团。在一些实施方案中，所有R<sup>3</sup>为具有1至8个碳的烷基、芳基或烷芳基基团。在一些实施方案中，一个或多个R<sup>3</sup>还包含选自N、O、P和S的一个或多个杂原子；在一些实施方案中，杂原子为N、O或N和O两者。在一些实施方案中，所有R<sup>3</sup>还包含选自N、O、P和S的一个或多个杂原子；在一些实施方案中，杂原子为N、O或N和O两者。在一些实施方案中，一个或多个R<sup>3</sup>被选择为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基或烷基化苯基诸如甲苯基或苄基。

[0041] 最常见的是在本公开的上下文中，并且在特定情况下，硅烷醇化合物不包含季胺。在这种情况下，至少一个R<sup>4</sup>为未配位的电子对。这适用于本文所公开的所有实施方案；季胺的使用将得到两性离子化合物，并且非两性离子的化合物可具有比两性离子化合物更期望的某些特性。

[0042] 在q个部分Z的一些实施方案中，b个G<sup>2</sup>部分中的至少一个部分为磺酸部分和酯磺酸部分、磷酸部分或羧酸部分中的一者的共轭碱。在一个或多个q个部分Z中，共轭碱的未配对电子与氢原子配位。在一个或多个q个部分Z中，共轭碱是包含抗衡离子的盐。因此，在此类实施方案中，硅烷醇化合物还包含抗衡离子。在一些实施方案中，抗衡离子为阳离子。在一些此类实施方案中，抗衡离子为一价阳离子，诸如Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>或NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。在其他实施方案中，抗衡离子为多价阳离子，诸如Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>或Zn<sup>2+</sup>。在涉及多价阳离子的一些实施方案中，硅烷醇化合物可表示为[Y<sub>p</sub>-X-Z<sub>q</sub>]<sub>c</sub>I<sup>c+</sup>，其中I为抗衡离子并且c为抗衡离子的化合价。

[0043] 在Z的q个部分的一些实施方案中,a个G<sup>1</sup>部分中的至少一个部分为羟基部分。最具体地,并且最常见地,这在b个G<sup>2</sup>部分中的每个部分为PO<sub>3</sub>部分或其质子化或盐形式时发生。

[0044] 在q个部分Z的一些实施方案中,q为介于1和1000之间,诸如介于1和500之间、或介于1和200之间、或介于1和100之间、或介于1和90之间、或介于1和80之间、或介于1和70之间、或介于1和60之间、或介于1和50之间、或介于1和40之间、或介于1和30之间、或介于1和20之间、或介于1和10之间、或介于1和9之间、或介于1和8之间、或介于1和7之间、或介于1和6之间、或介于1和5之间、或介于2和100之间、或介于3和100之间、或介于5和100之间、或介于10和100之间、或介于10和1000之间的整数;或者q为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10或至多1000的任何整数。

[0045] 在硅烷醇化合物的一些实施方案中,p和q两者介于1和1000之间,诸如介于1和500之间、或介于1和200之间、或介于1和100之间、或介于1和90之间、或介于1和80之间、或介于1和70之间、或介于1和60之间、或介于1和50之间、或介于1和40之间、或介于1和30之间、或介于1和20之间、或介于1和10之间、或介于1和9之间、或介于1和8之间、或介于1和7之间、或介于1和6之间、或介于1和5之间、或介于2和100之间、或介于3和100之间、或介于5和100之间、或介于10和100之间、或介于10和1000之间。在一些实施方案中,p=q=1、2、3、4、5、6、7、8、9或10,或更大,至多p=1000。在一些实施方案中,p=q=1。

[0046] 在硅烷醇化合物的一些实施方案中,p:q的比率介于2:1和1:10之间。换句话说,硅烷醇化合物必须包含至少与硅烷醇基团一样多的氨基磺酸酯基团。在一些实施方案中,硅烷醇化合物包含比硅烷醇基团更多的氨基磺酸酯基团。在一些实施方案中,p:q的比率为2:1、或1:1、或1:2、或1:3、或1:4、或1:5、或1:6、或1:7、或1:8、或1:9、或1:10。在一些实施方案中,p:q的比率介于2:1和1:1之间,诸如4:3或3:2;或介于1:1和1:2之间,诸如2:3或3:4。

[0047] 硅烷醇化合物Y<sub>p</sub>-X-Z<sub>q</sub>包含在X和一个Y之间的至少一个共价键;以及在X和一个Z之间的至少一个共价键。在一些实施方案中,多于一个Y共价键合到X;在一些实施方案中,所有Y共价键合到X。在一些实施方案中,多于一个多于一个Z共价键合到X;在一些实施方案中,所有Z共价键合到X。在一些实施方案中,多于一个Y和多于一个Z共价键合到X;在一些实施方案中,所有Y和所有Z共价键合到X。

[0048] 连接基团X选自饱和或不饱和的、直链、支链或环状的有机基团。在一些实施方案中,连接基团X为具有1至20个碳的烃基基团。在一些实施方案中,连接基团X包含一个或多个杂原子。在一些实施方案中,杂原子选自O、N、P和S,以及这些的组合。在一些实施方案中,X包含一个或多个选自氧和氮的杂原子。在一些实施方案中,连接基团X包含一个或多个羰基基团、氨基甲酸酯基团、脲基基团。合适的连接基团X包括亚烷基基团、亚环烷基基团、烷基取代的亚环烷基基团、羟基取代的亚烷基基团、羟基取代的一氧杂亚烷基基团、具有一氧杂主链取代的二价烃基基团、具有一硫杂主链取代的二价烃基基团、具有一氧-硫杂主链取代的二价烃基基团、具有二氧-硫杂主链取代的二价烃基基团、亚芳基基团、芳基亚烷基基团、烷基亚芳基基团和取代的烷基亚芳基基团。在一些实施方案中,X包含间杂烃基基团以形成醚基的一个或多个氧原子、作为羟基基团存在的一个或多个氧原子、或两者。在具体实施方案中,X具有结构-R<sup>5</sup>-O-CH(G<sup>3</sup>)<sub>k</sub>-,其中R<sup>5</sup>为同样共价键合到Y的Si原子的烃基基团,G<sup>3</sup>为H、烷基或羟基,k为0或1,并且CH(G<sup>3</sup>)<sub>k</sub>-部分的碳原子也键合到Z的氮原子。在这种情况下,R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>中的至少一者为H,通常R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>中的一者为H并且R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>中的另一者为电子对。

[0049] 上述硅烷醇化合物中的任一种或多种硅烷醇化合物适当地形成并储存在水性溶液中,如下所述。有利地,本文所述硅烷醇化合物中的任一种或多种硅烷醇化合物的合成适当地在水性溶液中进行,并且所得的水性硅烷醇溶液既稳定又充分浓缩以用于经济储存目的,而无需进一步浓缩或纯化反应产物。另外,水性方法可用于稀释、涂覆和干燥/固化所述硅烷醇化合物中的任一种或多种硅烷醇化合物。并且最后,将本文所述硅烷醇化合物中的任一种或多种硅烷醇化合物有效地涂覆到表面上并在其上干燥/固化,得到通过优异的可清洁性和耐久性来表征的经硅烷醇处理的表面。

[0050] 本文所述硅烷醇化合物中的任一种或多种硅烷醇化合物的合成适当地在水性溶液中进行。然而,可用于形成硅烷醇化合物的合成方法不受特别限制。本文所述的任一硅烷醇化合物可有利地使用本文所述的方法合成,但也可根据可用于合成的选择和资源而采用其他合成方法,如技术人员在阅读本公开后将认识到的那样。

[0051] 在一种类型的合成实施方案中,一种制备硅烷醇化合物的方法包括以下步骤或基本上由以下步骤组成:将水源和氨基硅烷偶联剂混合以形成氨基硅烷溶液。然后可使氨基硅烷偶联剂与杂环化合物接触,以便打开杂环并形成硅烷醇化合物。硅烷醇化合物在此类合成结束时作为其水性溶液存在。

[0052] 在此类实施方案中,氨基硅烷偶联剂包含至少一个伯氨基或仲氨基部分和至少一个硅烷部分。虽然原则上可以使用叔氨基部分,但是在本公开的上下文中通常不使用叔氨基部分,因为叔氨基部分的使用将得到具有季铵部分的两性离子产物;如上所述,两性离子产物在本公开中不是优选的实施方案。在一些实施方案中,一个或多个硅烷部分包含三烷氧基硅烷(诸如三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷或它们的混合物)、基本上由三烷氧基硅烷组成或由三烷氧基硅烷组成;在其他实施方案中,硅烷包含硅烷醇部分(诸如硅烷三醇)、基本上由硅烷醇部分组成或由硅烷醇部分组成;在其他实施方案中,硅烷包含键合到一个或多个硅烷部分的一个或多个硅原子的烷氧基部分和羟基部分的混合物、基本上由该混合物组成或由该混合物组成。可用的氨基硅烷的非限制性示例包括3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基硅烷三醇、N-甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、N-甲基氨基丙基三乙氧基硅烷、N-甲基氨基丙基硅烷三醇、(3-(N-乙基氨基)异丁基)三甲氧基硅烷、N-丁基氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二亚乙基三胺、N,N'-双[(3-三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺等。

[0053] 合适的水源包括去离子水、蒸馏水、自来水、井水或市政水源,基本上由它们组成,或由它们组成。在一些实施方案中,将氨基硅烷添加到水源中以形成氨基硅烷溶液,该氨基硅烷溶液具有基于溶液的重量约10重量%且多达约80重量%的氨基硅烷,例如基于溶液的重量约15重量%至80重量%、或约20重量%至80重量%、或约25重量%至80重量%、或约30重量%至80重量%、或约35重量%至80重量%、或约40重量%至80重量%、或约45重量%至80重量%、或约50重量%至80重量%、或约10重量%至75重量%、或约10重量%至70重量%、或约10重量%至65重量%、或约10重量%至60重量%、或约10重量%至55重量%、或约10重量%至50重量%、或约10重量%至45重量%、或约10重量%至40重量%、或约10重量%至35重量%、或约10重量%至30重量%、或约10重量%至25重量%、或约15重量%至50重量%、或约20重量%至45重量%、或约25重量%至40重量%的氨基硅烷。

[0054] 水源中氨基硅烷的添加可逐步完成或在单次添加中完成。这种添加适用于连续或间歇型方法。在一些实施方案中,氨基硅烷是氨基硅烷三醇;也就是说,氨基甲硅烷基化合物包含Si-OH部分(即,硅烷醇部分)、基本上由Si-OH部分组成或由Si-OH部分组成。在一些实施方案中,氨基硅烷可从水溶液递送并以这种方式提供,从而在本发明实施方案所体现的方法类型中所述的每一个合成步骤期间完全避开所有有机溶剂和VOC。

[0055] 在其他实施方案中,氨基硅烷是烷氧基化氨基硅烷,并且在将氨基硅烷添加到水源之后,允许经过一段时间以允许水解一个或多个烷氧基基团,并且同时在氨基硅烷溶液内形成一个或多个硅烷醇基团。根据所用的条件,水解周期适当地为约1分钟至约60小时。水解周期通常导致形成一个或多个硅烷三醇部分。在水解期间,任选地向氨基硅烷溶液中添加热量或从氨基硅烷溶液中去除热量;例如,可在向其中添加氨基硅烷之前、期间或之后将水源调节至约10°C至50°C的温度。在一些实施方案中,在经过水解周期的一部分之后,例如在经过水解周期的约10%至90%之后,向氨基硅烷溶液中添加热量,具体取决于操作者的选择和所采用的氨基硅烷的种类。

[0056] 在经过水解周期(如果有的话)后,使氨基硅烷溶液与杂环化合物在适用于氨基硅烷与杂环化合物反应的条件下来接触,以便打开杂环并形成硅烷醇化合物。在氨基硅烷为氨基硅烷三醇的情况下,不需要水解周期,并且在混合氨基硅烷和水之后可适当地紧接着添加杂环化合物。

[0057] 在一些情况下,杂环化合物是磺酸内酯。磺酸内酯的使用特别有利于制备由化合物1-15例示和示出的类型的化合物,或其中 $G^1$ 为H、 $G^2$ 为 $SO_3$ 、a为2且b为1的其他化合物。通过伯胺和仲胺进行的磺酸内酯开环反应是已充分了解的。所接触的氨基硅烷与磺酸内酯的摩尔比由氨基硅烷的伯氨基部分和仲氨基部分的数目决定,其中约1摩尔当量的磺酸内酯与约1摩尔的伯氨基部分或仲氨基部分接触。在一些实施方案中,采用略大于1摩尔当量的量的磺酸内酯,例如每摩尔伯氨基部分或仲氨基部分1.1摩尔的磺酸内酯。在其他实施方案中,采用略小于1摩尔当量的量的磺酸内酯,例如每摩尔伯氨基部分或仲氨基部分0.9摩尔的磺酸内酯。

[0058] 合适的磺酸内酯的非限制性示例包括1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,5-戊磺酸内酯和1,6-己磺酸内酯以及用C1-C4烷基进一步官能化的这些中的任一种或多种。氨基硅烷反应混合物中磺酸内酯的添加逐步完成或在单次添加中完成。这种添加适用于连续或间歇型方法。

[0059] 磺酸内酯的磷类似物原则上可以与磺酸内酯基本上相同的方式使用以形成其中 $G^1$ 为H、 $G^2$ 为 $PO_3H$ 、a为2且b为1的化合物。

[0060] 在使磺酸内酯与氨基硅烷溶液接触以形成氨基硅烷反应混合物之后,任选地允许经过约1分钟至约60小时的第一反应周期,在此期间使氨基硅烷反应混合物静置或将其进行搅拌或混合。任选地进一步向氨基硅烷反应混合物中添加热量或从氨基硅烷反应混合物中去除热量;例如,可在向其中添加磺酸内酯之前、期间或之后将氨基硅烷溶液温度调节至约30°C至80°C。在一些实施方案中,在经过第一反应周期的一部分之后,例如在经过第一反应周期的约10%至90%之后,向氨基硅烷反应混合物中添加热量,具体取决于操作者的选择和所采用的氨基硅烷和磺酸内酯的种类。

[0061] 在经过反应周期后,将碱诸如氢氧化锂(作为一水合物 $LiOH \cdot H_2O$ 递送)、氢氧化

钠、氢氧化钙、氢氧化镁或它们中两种或更多种的混合物添加到氨基硅烷反应混合物中以形成硅烷醇反应混合物。所述碱以纯态或水性硅烷醇化合物反应混合物形式加入；并且所述添加是逐步的或在单个等分试样中进行。这种添加适用于连续或间歇型方法。在一些实施方案中，碱为氢氧化物或氧化物。在一些实施方案中，碱为两种或更多种化合物的混合物。在一些此类实施方案中，碱包含阳离子的混合物。在一些此类实施方案中，碱包含一种或多种一价阳离子和一种或多种多价阳离子的混合物。合适的碱包括但不限于LiOH、NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>和Al(OH)<sub>3</sub>。通常将碱作为氨基硅烷反应混合物的水性溶液添加到氨基硅烷反应混合物中，但根据操作者的选择并非必须这样做。

[0062] 在将碱添加到氨基硅烷反应混合物中以形成硅烷醇反应混合物后，任选地允许经过第二反应周期，其中第二反应周期为约1分钟至约60小时。任选地进一步向硅烷醇反应混合物中添加热量或从硅烷醇反应混合物中去除热量；例如，可在向氨基硅烷反应混合物添加碱之前、期间或之后将硅烷醇反应混合物温度调节至约30°C至80°C。在一些实施方案中，在经过第二反应周期的一部分之后，例如在经过第二反应周期的约10%至90%之后，向硅烷醇反应混合物中添加热量，具体取决于操作者的选择和所采用的氨基硅烷、磺酸内酯和碱的种类。

[0063] 在经过第二反应周期(如果有的话)后，所得的水性溶液包含水和约10重量%至80重量%的一种或多种硅烷醇化合物、基本上由它们组成或由它们组成。水性硅烷醇化合物溶液可按原样用于涂覆一个或多个基底，如下文将描述。

[0064] 在另一种类型的实施方案中，硅烷化合物与具有至少一个伯氨基或仲氨基部分的化合物反应以形成氨基硅烷，然后氨基硅烷以与上述方法类似的方式与磺酸内酯反应以得到硅烷醇化合物溶液。在一些此类实施方案中，氨基化合物与带有不饱和部分的硅烷化合物的迈克尔加成或其他3,4-型加成反应是可用于形成一种或多种氨基硅烷的方法。例如，使丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯与3-氨基丙基三甲氧基硅烷适当地反应，然后添加磺酸内酯以产生硅烷醇化合物的水性溶液。这种类型的实施方案提供了优异的合成架构灵活性以将多个硅烷部分Y和/或多个氨基磺酸酯部分Z构建成单个硅烷醇化合物，诸如单个分子Y<sub>p</sub>-X-Z<sub>q</sub>上的至多1000个Y部分和/或1000个Z部分。

[0065] 在上述方法中，在氨基硅烷为氨基硅烷醇的情况下，应当指出的是，不需要使用有机溶剂，并且在所述合成过程中不生成有机溶剂。最终的硅烷醇溶液不含有有机溶剂。在所有这种类型的合成中，易于获得硅烷醇的浓溶液。由于完成上述合成方法，获得了其中溶解有超过20重量%的硅烷醇化合物并且其中溶解有多达80重量%的硅烷醇化合物的硅烷醇溶液。硅烷醇溶液具有适于经济地储存和运输/分配的浓度。

[0066] 在另一个合成实施方案中，带有氨基基团的酸性化合物可用作起始材料。在该实施方案中，酸性基团可为CO<sub>2</sub>、OSO<sub>3</sub>、PO<sub>3</sub>H、或C(PO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>OH、或SO<sub>3</sub>、或它们的质子化或盐形式。原则上，可存在任何数目的可以相同或不同的酸性基团。例如，带有胺基团的酸性化合物可具有1-20个酸性基团、1-10个酸性基团、1-5个酸性基团，诸如1个酸性基团、2个酸性基团、3个酸性基团、4个酸性基团或甚至5个酸性基团。带有氨基基团的酸性化合物原则上可具有任何数目的氨基基团，最常见1至50个氨基基团，诸如1-20个氨基基团、1-10个氨基基团或1-5个氨基基团，诸如1个氨基基团、2个氨基基团、3个氨基基团、4个氨基基团或甚至5个氨基基团。最具体地，存在一个氨基基团。最常见地，氨基基团为伯氨基基团，但也可使用仲氨基基团。

团。因此,在具体实施方案中,带有氨基基团的酸性化合物的胺基团为伯胺或仲胺。在大多数具体实施方案中,带有氨基基团的酸性化合物的胺基团为伯胺。叔氨基基团通常不用作带有胺基团的酸性化合物上的氨基基团,因为叔胺的使用将产生具有季铵部分的产物,如上所述,该产物通常不用于本公开的上下文中。可使用的带有氨基基团的特定酸性化合物包括

[0067] 在该合成实施方案中,氨基基团可通过连接基团连接至酸性基团。典型的连接基团为烃基基团,其可以是环状的、直链的或支链的,并且可任选地插入有一个或多个氧或硫原子,或插入有氨基甲酸酯、酯、酰胺、羰基基团、氨基甲酸酯基团、脲基基团。最常见地,所述基团为具有1至20个碳原子,并且更具体地1至10个碳原子的烃基基团。最常见地,烃基基团不含任何烯键式不饱和键。

[0068] 在该合成实施方案中,带有氨基基团的酸性化合物可与硅烷醇环氧化物缩合。具有伯胺和仲胺的环氧化物的开环在本领域中是已了解的。带有氨基基团的酸性化合物与硅烷醇环氧化物的摩尔比由带有氨基基团的酸性化合物的伯氨基部分和仲氨基部分的数目决定,其中约1摩尔当量的硅烷醇环氧化物与约1摩尔的伯氨基部分或仲氨基部分接触。在一些实施方案中,采用略大于1摩尔当量的量的硅烷醇环氧化物,例如每摩尔伯氨基部分或仲氨基部分1.1摩尔的硅烷醇环氧化物。在其他实施方案中,采用略小于1摩尔当量的量的硅烷醇环氧化物,例如每摩尔伯氨基部分或仲氨基部分0.9摩尔的硅烷醇环氧化物。

[0069] 原则上,可采用任何硅烷醇环氧化物,只要其不含将妨碍硅烷醇环氧化物的环氧化物部分被包含氨基官能团的酸性化合物的伯胺或仲胺开环的任何官能团即可。一些环氧化物可以在相对于环氧化物的 $\alpha$ 位或 $\beta$ 位具有导向基团,诸如烷基基团或醚基团。此类基团可确保胺与环氧化物的区域选择性加成。可使用的示例性硅烷醇环氧化物包括例如购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司(Gelest, Inc., Morrisville, PA)的(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷和2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷。

[0070] 在实施方案中,硅烷醇溶液包含硅烷醇化合物和水或基本上由硅烷醇化合物和水组成。据发现,基本上由硅烷醇化合物和水组成的硅烷醇溶液具有介于9和12之间、或介于9和11.5之间、或介于9和11之间、或介于9和10.5之间的pH,具体取决于溶液中的特定硅烷醇化合物。如果需要,可由操作者修改pH,但不需要为了提供稳定的硅烷醇溶液而修改pH。因此,例如,我们观察到,在烷氧基硅烷和硅烷醇官能化合物中通常观察到的硅烷物质的自缩合不会导致明显的硅烷醇溶液不稳定性。另外,所得的经硅烷醇处理的表面提供始终优异的可清洁性和耐久性,而不管涂覆和固化之前的储存期如何。

[0071] 另外,硅烷醇化合物溶液在浓缩形式下是稳定的:即,当在整个储存期中储存于介于约10°C和约60°C之间的温度下时,硅烷醇化合物溶液可储存在足以防止水大量蒸发的封闭容器中达约1周至约10年、或约1个月至10年、或约1年至10年、或约1年至5年、或约1年至3年、或约1年至2年的储存期。所谓“稳定”,其意指储存在溶液中的硅烷醇化合物在储存期之前和之后在实验误差内提供相同的溶液特性、相同的涂覆/固化特性或两者。

[0072] 硅烷醇溶液可用于在表面上稀释、涂覆和干燥/固化本文所公开的硅烷醇化合物中的任一种或多种硅烷醇化合物。合成方法诸如上述那些以及类似类型的反应方法导致在水中、通常在浓溶液中形成硅烷醇化合物。这些浓硅烷醇溶液可用水适当地稀释至按重量计约1ppm至按重量计约100,000ppm(10重量%)的浓度以形成硅烷醇涂料组合物,诸如稀释

至约10ppm至10重量%、或约100ppm至10重量%、或约1000ppm至10重量%、或约0.1重量%至10重量%、或约1重量%至10重量%、或约2重量%至10重量%、或约5重量%至10重量%、或约1重量%至5重量%、或约2重量%至7重量%以形成硅烷醇涂料组合物。可简单地通过将水源添加到浓硅烷醇溶液中来适当地稀释上述任一硅烷醇化合物,以形成硅烷醇涂料组合物。

[0073] 因此,硅烷醇涂料组合物包含一种或多种硅烷醇化合物和水、基本上由一种或多种硅烷醇化合物和水组成或由一种或多种硅烷醇化合物和水组成。在一些实施方案中,将一种或多种助剂适当地添加到一种或多种硅烷醇涂料组合物中。助剂是添加到硅烷醇涂料组合物中以提高硅烷醇固化的速度或改善在表面上涂覆和干燥/固化之后固化的硅烷醇化合物的特性(诸如可清洁性、耐久性或两者)的一种或多种化合物。将助剂适当地添加到浓硅烷醇溶液中,然后稀释以形成硅烷醇涂料组合物;或者在涂覆之前以硅烷醇化合物与助剂的摩尔比在10:1至1:10范围内(例如10:1至1:5、或10:1至1:2、或10:1至1:1、或10:1至2:1、或10:1至5:1、或5:1至1:10、或2:1至1:10、或1:1至1:10、或1:5至1:10、或5:1至1:5、或3:1至1:3、或2:1至1:2)的量直接添加到硅烷醇涂料组合物中。一种示例性可用助剂是硅酸盐,诸如硅酸锂、硅酸钠或硅酸锂钠。

[0074] 将本文所述硅烷醇化合物中的任一种或多种硅烷醇化合物有效地涂覆到表面上并在其上干燥/固化,得到通过优异的可清洁性和耐久性来表征的经硅烷醇处理的表面。用上述硅烷醇涂料组合物中的任一种或多种硅烷醇涂料组合物适当地涂覆表面,其中在干燥之前施加的涂层厚度为在表面上约1微米至500微米厚。使用用于涂覆薄水性层的常规方法将涂层适当地施加到任何固体表面。此类方法包括凹版涂布、模涂、绕线棒涂、缺口棒涂、槽式涂布、喷涂、浸涂、柔性版印刷、喷墨印刷、丝网印刷或任何其他此类方法。一种包括经硅烷醇处理的表面的制品,该制品包括具有反应性表面的基底;以及在反应性表面上反应的硅烷醇化合物的残基。

[0075] 由于许多硅烷醇涂料组合物不含挥发性有机化合物(VOC),因此技术人员不需要在去除溶剂(干燥)期间通风或捕集有机溶剂。用硅烷醇涂料组合物涂覆表面,然后从硅烷醇涂料组合物中去除一部分水并在表面上固化硅烷醇组合物,得到经硅烷醇处理的表面。

[0076] 用于在其上涂覆硅烷醇涂料组合物以形成经硅烷醇处理的表面的合适表面包括具有可用于涂覆的表面的任何固体基底。固体基底包括木材、玻璃、塑料和金属,以及具有这些中的两种或更多种的组合的基底。合适的基底包括天然非织造材料诸如纸材或硬纸板、聚合物膜诸如聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯)、聚烯烃(例如,聚丙烯、聚乙烯以及这些的共聚物)、聚氯乙烯、聚碳酸酯、烯丙基二甘醇碳酸酯、聚丙烯酸酯诸如聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚砜、聚醚砜、环氧聚合物(包括其与聚二胺或聚二硫醇的共聚物)、纤维素酯诸如乙酸酯和丁酸酯、聚乳酸、以及它们的共混物。其他合适的固体基底包括纤维、片材、箔、以及由一种或多种纤维形成的织造或非织造物。固体基底的类型、形状和尺寸不受特别限制,并且任何具有可涂覆表面的固体基底均可适当地用作基底,其中表面或其一部分涂覆有一种或多种硅烷醇涂料组合物以形成经硅烷醇处理的表面。

[0077] 经硅烷醇处理的表面的至少一部分能够与一种或多种硅烷醇化合物(诸如本文所述的那些)形成Si-O-Si键(硅氧烷键);或者另选地与一种或多种常规硅烷偶联剂诸如三烷

氧基硅烷形成Si-O-Si键。该反应能力可以是基底的固有特征,或者其可通过处理(诸如电晕处理、等离子体或火焰蚀刻等)或通过添加一个或多个反应层而被赋予至基底表面。具有固有反应能力的表面包括玻璃和陶瓷表面。可添加到不固有地具有反应能力的表面的反应层的一个示例在美国专利6,696,157(David等人)中有所描述,该专利公开了“钻石样玻璃”(DLG)层,其适用于施加到一个或多个基底以得到也对本文所述的硅烷醇化合物具有反应性的硬质涂膜。适用于本发明的示例性类金刚石玻璃材料包含含有碳、硅、氢和氧的富碳类金刚石无定型共价体系。通过使用射频(“RF”)化学反应器中的通电电极进行离子轰击来沉积包含碳、硅、氢和氧的致密无规共价键合体系而形成DLG。此类表面适当地形成于上述基底中的任一个或多个基底上,以得到具有反应能力的表面。

[0078] 在将一种或多种硅烷醇涂料组合物涂覆到具有反应能力的表面上之后,通过从涂层蒸发水、向经涂覆的表面添加热量或两者来固化经硅烷醇处理的表面。干燥和固化可同时进行,具体取决于所采用的条件。通常使用用于固化硅烷化合物或硅烷醇化合物的常规方法来实现干燥和固化:此类方法包括施加通风,将基底或其一部分加热至介于约50°C和200°C之间的温度例如约100°C至200°C、或约120°C至180°C、或约130°C至150°C保持约1秒至约5小时诸如约1分钟至1小时、或1分钟至30分钟、或1分钟至10分钟、或另一时间段的固化周期,具体取决于涂层的厚度、有利于水蒸发的气流以及所采用的温度。

[0079] 采用本文所述硅烷醇涂料组合物中的任一种或多种硅烷醇涂料组合物,通过涂覆在具有反应能力的基底表面上,然后干燥和固化,适当地形成经硅烷醇处理的表面。经硅烷醇处理的表面包括经涂覆的硅烷醇化合物的层,该层在干燥和冷凝(固化)后为约10nm至10微米厚,诸如10nm至5微米、或10nm至3微米、或10nm至2微米、或10nm至1微米、或10nm至500nm、或10nm至300nm、或10nm至200nm、或50nm至500nm、或50nm至250nm、或100nm至300nm厚。在一些实施方案中,经硅烷醇处理的表面包括经涂覆的硅烷醇化合物的层,该层在干燥和冷凝(固化)后大于约10nm、或20nm、或30nm、或40nm、或50nm、或60nm、或70nm、或80nm、或90nm、或100nm厚。在一些实施方案中,经硅烷醇处理的表面包括经涂覆的硅烷醇化合物的层,该层在干燥和冷凝(固化)后小于约10微米、或5微米、或3微米、或2微米、或1微米、或500nm、或300nm、或250nm、或200nm厚。

[0080] 经硅烷醇处理的表面的特征在于优异的可清洁性和耐久性。例如,用于标记如本文所述的经硅烷醇处理的表面的永久性记号笔可通过干擦类型的动作(用干布或纸巾制品摩擦所标记的表面)或通过湿擦动作(用湿布或纸巾制品摩擦所标记的表面)从经硅烷醇处理的表面清除,其中所标记的表面在50°C下老化约16小时后的这种清洁得到完全无标记的、不具有拖毛的表面。这些结果与从经处理的表面获得的结果相称,其中所述处理是由甲醇溶液涂覆并干燥/固化的两性离子三烷氧基硅烷,如美国专利9,527,336中所公开和例示。已知加剧永久性记号笔油墨在干擦表面上的粘附性的标记样本的水老化显示出,本文所述的硅烷醇化合物在老化后的可清洁性方面优于美国专利9,527,336中例示的两性离子三烷氧基硅烷。因此,本文所述的经硅烷醇处理的表面至少是可清洁的,并且在一些实施方案中表现出优于用美国专利9,527,336的两性离子三烷氧基硅烷处理过的表面的可清洁性,同时具有在水中合成并储存在水中、由水性溶液涂覆或这些中的两种或更多种的优点。

[0081] 另外,即使在将经硅烷醇处理的表面在水中浸泡24小时,然后研磨经浸泡的表面之后,湿老化的经硅烷醇处理的表面的磨损也显示出优异的机械耐久性和耐刮擦性能。经

硅烷醇处理的表面的机械耐久性和耐刮擦性与用美国专利9,527,336的两性离子三烷氧基硅烷处理过的表面的性能相似或相同。

[0082] 实验部分

[0083] 除非另外指明或显而易见,否则本节中采用的所有材料都可从例如美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-阿尔德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI)商购获得,或是本领域技术人员已知的。实施例中使用的具体材料如表1所示。

[0084] 表1: 实施例中所用的材料和来源

材料名称/命名	说明
[0085] 3-氨基丙基三甲氧基硅烷	产品代码: SIA0611.1; 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司(Gelest, Inc; Morrisville, PA)
[0085] 3-氨基丙基三乙氧基硅烷	产品代码: SIA0610.1; 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司(Gelest, Inc; Morrisville, PA)
[0085] 3-氨基丙基硅烷三醇, 22%-25%水溶液	产品代码: SIA0608.0; 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司(Gelest, Inc; Morrisville, PA)

[0086]

3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷	产品代码: SIA0605.0; 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司 (Gelest, Inc; Morrisville, PA)
N-甲基氨基丙基三甲氧基硅烷	产品代码: SIM6500.0; 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司 (Gelest, Inc; Morrisville, PA)
(3-(N-乙基氨基)异丁基)三甲氧基硅烷	产品代码: SIE4886.0; 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司 (Gelest, Inc; Morrisville, PA)
N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷	产品代码: SIA0591.0; 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司 (Gelest, Inc; Morrisville, PA)
N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基硅烷三醇, 25%水溶液	产品代码: SIA0590.0; 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司 (Gelest, Inc; Morrisville, PA)
(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二亚乙基三胺	产品代码: SIT8398.0; 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司 (Gelest, Inc; Morrisville, PA)
双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺	产品代码: SIB1833.0; 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司 (Gelest, Inc; Morrisville, PA)
N,N'-双[(3-三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺, 60%甲醇溶液	产品代码: SIB1834.0; 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司 (Gelest, Inc; Morrisville, PA)
丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯	产品代码: SIA0200.0; 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司 (Gelest, Inc; Morrisville, PA)
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 试剂级	多官能丙烯酸酯, 购自美国威斯康辛州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI)
二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯	多官能丙烯酸酯, 购自美国威斯康辛州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI)
1,3-丙磺酸内酯	购自美国威斯康辛州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI)
1,4-丁磺酸内酯	购自美国威斯康辛州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI)
氢氧化锂一水合物, LiOH·H <sub>2</sub> O	购自美国威斯康辛州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI)
异丙醇	购自美国宾夕法尼亚州拉德诺的 VWR 公司 (VWR Corporate, Radnor, PA)
甲醇	购自美国宾夕法尼亚州拉德诺的 VWR 公司 (VWR Corporate, Radnor, PA)
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	商品名: SR351LV; 购自美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司 (Sartomer Company, Exton, PA)
甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯	商品名: A-174; 购自美国纽约州沃特福德的特图新材料公司 (Momentive Performance Materials Inc., Waterford, NY)
(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷	购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司 (Gelest, Inc; Morrisville, PA)

[0087]

氨基甲磺酸	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2(\text{OH})$ ; 购自美国威斯康辛州密尔沃基的西格玛奥德里化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI)
牛磺酸; 2-氨基乙磺酸	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2(\text{OH})$ ; 购自美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar Chemical, Ward Hill, MA)
硫酸氢-2-氨基乙酯	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2(\text{OH})$ ; 购自美国加利福尼亚州尔湾的MP 生物医疗公司 (MP Biomedicals, Irvine, CA)
阿仑膦酸	$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}_7\text{P}_2$ ; 购自美国俄勒冈州波特兰的梯希爱美国公司 (TCI America, Portland, OR)
(氨基甲基)膦酸	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ; 购自美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar Chemical, Ward Hill, MA)
(2-氨基乙基)膦酸	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ; 购自美国南卡罗来纳州埃斯蒂尔的奥克伍德化学公司 (Oakwood Chemical, Estill, SC)
甘氨酸	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ; 购自美国俄勒冈州波特兰的梯希爱美国公司 (TCI America, Portland, OR)
$\beta$ -丙氨酸; 3-氨基丙酸	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ; 购自美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar Chemical, Ward Hill, MA)
氢氧化钠颗粒	$\text{NaOH}$ ; 购自美国威斯康辛州密尔沃基的西格玛奥德里化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI)
表面改性的纳米粒子, 纳米二氧化硅	如 WO 2011/094342 中所述制备
Esacure One	光引发剂; 购自美国德克萨斯州亨格福德的宁柏迪美国公司 (Lamberti USA Inc, Hungerford, TX)
硅酸锂; LSS-75	商品名: LSS-75; 得自美国德克萨斯州休斯顿的日产化学美国公司 (Nissan Chemical America Corporation, Houston, TX)
白色 PET	7 密耳 (105 微米) 厚, 两侧涂底漆, 白色聚酯膜, 可以商品名 “W54B” 购自美国南卡罗来纳州格林维尔的三菱 PET 膜公司 (Mitsubishi PET film LLC, Greenville, SC)
DLG 层	钻石样玻璃, 通过等离子体辅助气相沉积法沉积, 如美国专利 5,888,594 (David 等人) 中所述
3M ScotchGuard <sup>®</sup> 微纤维布	购自美国明尼苏达州梅普尔伍德的 3M 公司 (3M Company, Maplewood, MN)
3M ScotchBrite <sup>®</sup> 蓝色无损垫	购自美国明尼苏达州梅普尔伍德的 3M 公司 (3M Company, Maplewood, MN)
Kleenex <sup>®</sup> 面巾纸	购自美国威斯康星州尼纳的金佰利公司 (Kimberly-Clark Corporation, Neenah, WI)
WYPALL L40 纸巾	购自美国威斯康星州尼纳的金佰利公司 (Kimberly-Clark Corporation, Neenah, WI)
Expo Bold Color Dry Erase	干擦记号笔, 购自美国伊利诺伊州贝尔伍德的桑福德公司 (Sanford Corporation, Bellwood, Illinois)

	Sharpie 记号笔, 细笔尖	永久性记号笔, 购自美国伊利诺伊州贝尔伍德的桑福德公司 (Sanford Corporation, Bellwood, Illinois)
[0088]	Avery Mark-A-lot, 刀头笔尖	永久性记号笔, 购自美国加利福尼亚州格兰岱尔的艾利丹尼森公司 (Avery-Dennison Corporation, Glendale, CA)
	BIC 记号笔, 细笔尖	永久性记号笔, 购自法国克利希的 Soci é t é BIC S.A 公司 (Société BIC S.A, Clichy Cedex, FRANCE)

[0089] 测试方法

[0090] 1. 永久性记号笔可擦除性

[0091] 使用总共3个品牌的永久性记号笔进行评估,即Sharpie细笔尖、Avery Mark-A-lot、BIC细笔尖。从每个品牌选择两种颜色的记号笔,一种为黑色,另一种为红色或蓝色。在测试前,用水和纸巾清洁所有新鲜样本。用相应的记号笔以六个永久性记号笔中的每一个的品牌名称书写样本。使书写物的记号笔油墨在台式烘箱中于50℃在表面上老化过夜。然后将样本置于平坦的实验室工作台上。用喷雾瓶将去离子水以2-3次短喷雾的形式喷洒在书写物上。约20秒后进行目视测试,以观察水是否润湿表面并覆盖所有记号笔油墨。然后用纸巾以适度的手压擦拭书写物。进行视觉测试以评估温和擦拭10次后留在样本上的记号笔油墨的百分比。按1-5的分值对可擦除性能进行评分,其中5表示所有记号笔在擦拭10次后均完全消失,未留下拖毛、剩余油墨或永久性染色的优质可擦性;4表示整体良好的性能,在擦拭10次后<10%的剩余油墨;3表示相当好的性能,剩余<25%的油墨;2表示较差的性能,这意味着记号笔油墨相对难以去除,在擦拭10次后样本上剩余50%的油墨;1表示甚至更差的性能,这意味着记号笔油墨极其难以去除,在擦拭10次之后仍剩余超过75%的记号笔油墨。

[0092] 2. 老化样本的永久性记号笔可去除性的定量测量

[0093] 通过在去离子水中浸泡24小时使膜样本老化。然后通过用永久性记号笔在表面上书写并使用Taber Abrader用水去除来评估它们的性能。给予样本0至30范围内的得分,其中零为最差性能,而30为最佳性能。具体地,将2"×6"条带的样本置于填充有约1L去离子水的水浴中,并使其在室温下在去离子水中老化24小时。然后将样本从浴中取出,用纸巾清洁,并干燥约10分钟。然后按如下顺序用每种记号笔类型的3条直线标记样本:Sharpie黑色、Sharpie红色、BIC黑色、BIC蓝色、Avery黑色、Avery红色。然后将标记的样本置于台式烘箱中,并使其在50℃下老化1小时。可擦除性测试在单臂线性模式Taber Abrader (型号5750) 上进行。按照三步过程,用配备有2"微纤维布作为擦除介质的Taber Abrader的机械触针擦拭样本总共60个循环:(1)向微纤维布中加入1mL水,在触针上施加1kg砝码,研磨20个循环;(2)再向微纤维布中加入0.5mL水,在触针上施加1kg砝码,研磨20个循环;(3)不再加入水,在触针上施加2kg砝码,研磨20个循环。然后在每个步骤之后使用透明网格定量地测量剩余的油墨。给予样本0至30范围内的得分,其中零为最佳性能,而30为最差性能。还记录剩余油墨的百分比。

[0094] 3. 薄纸干磨测试

[0095] 在2"×6"条带中制备所有样本,用去离子水和纸巾清洁所述条带,然后在测试前干燥10分钟。将样本平放并附接到Taber Abraser (型号5750)的工作台上。将一片直径为2"的Kleenex<sup>®</sup>面巾纸附接到Taber Abraser的机械触针。将2.0kg的辅助砝码加载到触针上。

通过在整个表面上以中等至缓慢的速度来回书写,用黑色Expo<sup>®</sup>干擦记号笔油墨覆盖样本表面的整个区域。然后用2" Kleenex<sup>®</sup>面巾纸在2.0kg重量下以60个循环/分钟的速率研磨样本400个循环。然后将样本从Taber Abraser工作台取出,用水清洁,并使其干燥约3分钟。然后用Sharpie黑色永久性记号笔标记样本,并使其静置约3分钟。然后用去离子水喷洒样本表面,以通过使用轻轻手压的方式用纸巾擦拭来去除永久性记号笔油墨。进行目视测试以观察水润湿性和表面上未去除的污渍。如果未观察到永久性染色,则是合格的;相反,当观察到明显的永久性染色时,则是失败的。重复上述过程,直到样本染色。报告染色前样本经历的总循环数。

#### [0096] 4.耐刮擦性测试

[0097] 使用Taber Abrader (型号5750) 测试机械耐久性和耐刮擦性能。测试装置类似于标准测试方法ISO 1518-1:2011“涂料和清漆—耐刮擦性测定-第1部分:恒定负载方法”(Paints and varnishes--Determination of scratch resistance--Part 1:Constant-loading method)中所述的仪器。将膜样本切割成2"×6"矩形尺寸并在Abrader工作台上胶粘。将一片直径为2"的ScotchBrite<sup>®</sup>无损蓝色垫附接到Abrader的机械触针。将1.0kg的辅助砝码加载到触针上。所有样本的测试参数设置相同(行程长度为3",速度为60个循环/分钟,3,500个循环)。在研磨3,500个循环后将样本从工作台中取出,用水和纸巾清洁,并用Sharpie黑色永久性记号笔在整个样本上标记。然后将标记的样本置于台式烘箱中,并使其在50℃下老化1小时。然后用去离子水喷洒样本表面,以通过使用轻轻手压的方式用纸巾擦拭来去除Sharpie永久性记号笔油墨。进行目视测试以观察水润湿性和表面上未去除的油墨或污渍。如果发现不超过3个明显的永久性污渍(例如,一条长于2"的划痕),则是合格的;相反,当合理确定发现超过3个明显的永久性污渍时,则是失败的。

#### [0098] 化合物的制备

##### [0099] 化合物1:N-三羟基甲硅烷基丙基-氨基丙基磺酸锂盐

[0100] 向配备有加料漏斗和搅拌棒的圆底烧瓶中加入去离子水(50g)。将3-氨基丙基三甲氧基硅烷(MW=221.4;22.1g;0.100mol)通过加料漏斗在30分钟内缓慢加入水中。将该混合物在室温下搅拌约1小时。将1,3-丙磺酸内酯(MW=122.1;12.2g;0.100mol)通过加料漏斗在约30分钟内滴加到上述混合物中。将合并的反应混合物在室温下再搅拌12小时。将氢氧化锂一水合物(LiOH·H<sub>2</sub>O;MW=41.96;4.20g;0.100mol)加入烧瓶中,并且将该混合物在50℃下再搅拌4小时,以获得最终产物,即固体含量为约35%的水性溶液。

[0101] 通过使用可从盖勒斯特公司商购获得的水解前体3-氨基丙基硅烷三醇(25%水溶液)制备相同的化合物。向配备有搅拌棒的玻璃广口瓶中装入3-氨基丙基硅烷三醇(MW=137.2;54.8g;0.100mol)。将1,3-丙磺酸内酯(MW=122.1;12.2g;0.100mol)在约30分钟内在搅拌下缓慢加入广口瓶中。使反应在室温下进行12小时。然后将氢氧化锂一水合物(LiOH·H<sub>2</sub>O;MW=41.96;4.20g;0.100mol)加入广口瓶中,并且将该混合物在50℃下再搅拌4小时,以获得最终产物,即固体含量为约35%的水性溶液。值得注意的是,在该反应中不使用或不生成有机溶剂,从而导致最终产物不含有有机溶剂。

##### [0102] 化合物2:N-三羟基甲硅烷基丙基-氨基丁基磺酸锂盐

[0103] 向配备有加料漏斗和搅拌棒的圆底烧瓶中加入去离子水(50g)。将3-氨基丙基三

甲氧基硅烷 (MW=221.4; 22.1g; 0.100mol) 通过加料漏斗在30分钟内缓慢加入水中。将该混合物在室温下搅拌约1小时。将1,4-丁磺酸内酯 (MW=136.2; 13.6g; 0.100mol) 通过加料漏斗在约30分钟内缓慢加入上述混合物中。将合并的反应混合物在65℃下再搅拌12小时。将氢氧化锂一水合物 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; MW=41.96; 4.20g; 0.100mol) 加入烧瓶中, 并且将该混合物在50℃下再搅拌4小时, 以获得最终产物, 即固体含量为约35%的水性溶液。

[0104] 类似于化合物1, 另选地通过使用水解前体3-氨基丙基硅烷三醇 (25%水溶液) 制备化合物2。向配备有搅拌棒的玻璃广口瓶中装入3-氨基丙基硅烷三醇 (MW=137.2; 54.8g; 0.100mol)。将1,4-丁磺酸内酯 (MW=136.2; 13.6g; 0.100mol) 在约30分钟内在搅拌下缓慢加入广口瓶中。使反应在室温下进行12小时。然后将氢氧化锂一水合物 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; MW=41.96; 4.20g; 0.100mol) 加入广口瓶中, 并且将该混合物在50℃下再搅拌4小时, 以获得最终产物, 即固体含量为约35%的水性溶液, 其不含有有机溶剂。

[0105] 化合物3:N-甲基二羟基甲硅烷基丙基-氨基丙基磺酸锂盐

[0106] 将3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷 (MW=191.3; 1.91g, 10mmol) 和去离子水 (8.0g) 加入带螺旋盖的广口瓶中, 并将该混合物搅拌约1小时。将1,3-丙磺酸内酯 (MW=122.1; 1.22g; 10mmol) 加入广口瓶中, 并且将合并的反应混合物在室温下搅拌12小时。将氢氧化锂一水合物 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; MW=41.96; 0.42g; 10mmol) 加入广口瓶中, 并且将该混合物在50℃下再搅拌约1小时, 以获得呈水性溶液的最终产物。

[0107] 化合物4:N-甲基二羟基甲硅烷基丙基-氨基丁基磺酸锂盐

[0108] 将3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷 (MW=191.3; 1.91g, 10mmol) 和去离子水 (8.0g) 加入带螺旋盖的广口瓶中, 并将该混合物搅拌约1小时。将1,4-丁磺酸内酯 (MW=136.2; 1.36g; 10mmol) 加入广口瓶中, 随后将合并的反应混合物升温并在65℃下混合约12小时。将氢氧化锂一水合物 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; MW=41.96; 0.42g; 10mmol) 加入广口瓶中, 并且将该混合物在50℃下再搅拌约1小时, 以获得呈水性溶液的最终产物。

[0109] 化合物5:N-甲基-N'-三羟基甲硅烷基丙基-氨基丙基磺酸锂盐

[0110] 向配备有加料漏斗和搅拌棒的圆底烧瓶中加入去离子水 (50g)。将N-甲基氨基丙基三甲氧基硅烷 (MW=193.32; 19.3g; 0.100mol) 通过加料漏斗在30分钟内缓慢加入水中。将该混合物在室温下搅拌约1小时。将1,3-丙磺酸内酯 (MW=122.1; 12.2g; 0.100mol) 通过加料漏斗在约30分钟内缓慢加入上述混合物中。将合并的反应混合物在室温下再搅拌12小时。将氢氧化锂一水合物 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; MW=41.96; 4.20g; 0.100mol) 加入烧瓶中, 并且将该混合物在50℃下再搅拌4小时, 以获得最终产物, 即固体含量为约35%的水性溶液。

[0111] 化合物6:N-甲基-N'-三羟基甲硅烷基丙基-氨基丁基磺酸锂盐

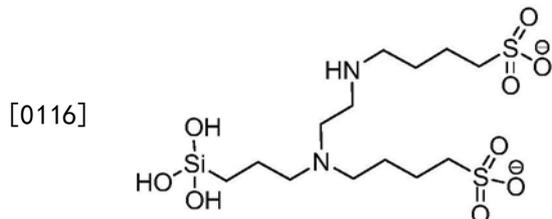
[0112] 向配备有加料漏斗和搅拌棒的圆底烧瓶中加入去离子水 (50g)。将N-甲基氨基丙基三甲氧基硅烷 (MW=193.32; 19.3g; 0.100mol) 通过加料漏斗在30分钟内缓慢加入水中。将该混合物在室温下搅拌约1小时。将1,4-丁磺酸内酯 (MW=136.2; 13.6g; 0.100mol) 通过加料漏斗在约30分钟内缓慢加入上述混合物中。将合并的反应混合物在室温下再搅拌12小时。将氢氧化锂一水合物 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; MW=41.96; 4.20g; 0.100mol) 加入烧瓶中, 并且将该混合物在50℃下再搅拌4小时, 以获得最终产物, 即固体含量为约35%的水性溶液。

[0113] 化合物7:N-乙基-N'-三羟基甲硅烷基异丁基-氨基丁基磺酸锂盐

[0114] 将(3-(N-乙基氨基)异丁基)三甲氧基硅烷 (MW=221.4; 2.21g, 10mmol) 和去离子

水 (8.0g) 加入带螺旋盖的广口瓶中, 并将该混合物搅拌约1小时。将1,4-丁磺酸内酯 (MW=136.2; 1.36g; 10mmol) 加入广口瓶中, 随后将合并的反应混合物升温至65°C并混合12小时。然后将氢氧化锂一水合物 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; MW=41.96; 0.42g; 10mmol) 加入广口瓶中, 并且将该混合物在50°C下再搅拌约1小时, 以获得最终产物, 即固体含量为约25%的水性溶液。

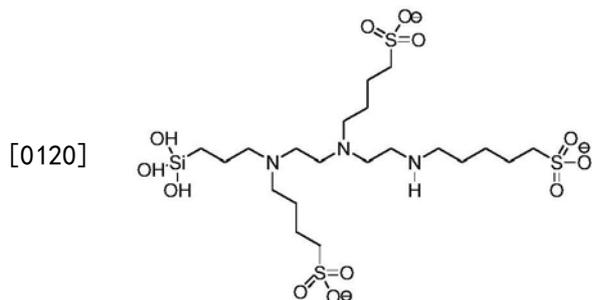
[0115] 化合物8:



[0117] N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (MW=222.4; 2.22g, 0.01mol) 和去离子水 (20g) 加入带螺旋盖的广口瓶中, 并将该混合物搅拌约1小时。将1,4-丁磺酸内酯 (MW=136.2; 2.72g; 0.02mol) 加入广口瓶中, 随后将合并的反应混合物升温至65°C并混合12小时。将氢氧化锂一水合物 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; MW=41.96; 0.84g; 0.02mol) 加入广口瓶中, 并且将该混合物在65°C下再搅拌约1小时, 以获得最终产物, 即固体含量为约20%的浅黄色水性溶液。

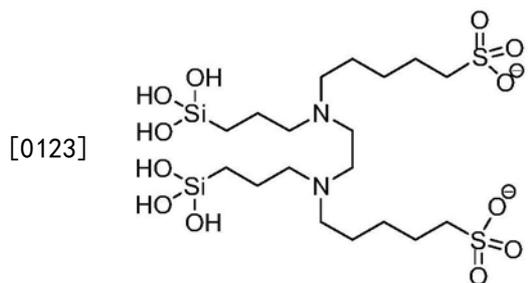
[0118] 另选地, 可通过使用可从盖勒斯特公司商购获得的水解前体N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基硅烷三醇 (25%水溶液) 制备该化合物。向配备有搅拌棒的玻璃广口瓶中装入N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基硅烷三醇 (MW=180.3; 20g; 0.028mol)。将1,4-丁磺酸内酯 (MW=136.2; 7.6g; 0.056mol) 加入广口瓶中, 随后将合并的反应混合物升温至65°C并混合12小时。将氢氧化锂一水合物 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; MW=41.96; 2.3g; 0.056mol) 加入广口瓶中, 并且将该混合物在50°C下再搅拌约1小时, 以获得呈浅黄色水性溶液的最终产物。值得注意的是, 在该反应中不使用或不生成有机溶剂, 从而导致最终产物不含有有机溶剂。

[0119] 化合物9:



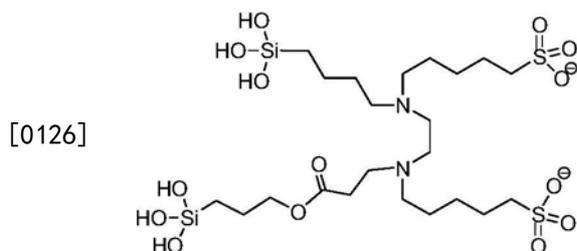
[0121] 将(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二亚乙基三胺 (MW=265.4; 2.65g, 0.01mol) 和去离子水 (20g) 加入带螺旋盖的广口瓶中, 并将该混合物搅拌约1小时。将1,4-丁磺酸内酯 (MW=136.2; 4.1g; 0.03mol) 加入广口瓶中, 随后将合并的反应混合物升温至65°C并混合12小时。将氢氧化锂一水合物 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; MW=41.96; 1.26g; 0.03mol) 加入广口瓶中, 并且将该混合物在50°C下再搅拌约1小时, 以获得呈浅黄色水性溶液的最终产物。

[0122] 化合物10:



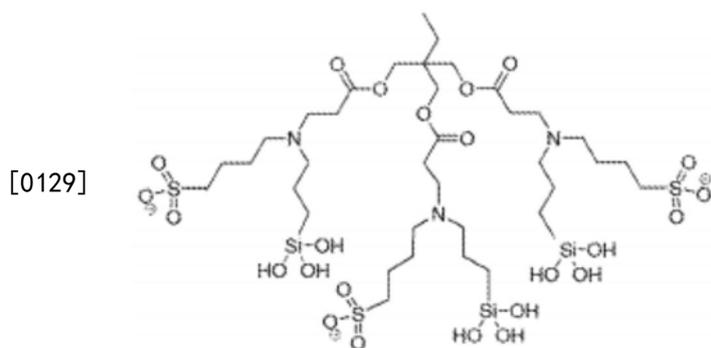
[0124] 向配备有搅拌棒的圆底烧瓶中添加N,N'-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺(60%甲醇溶液;MW=384.6;50g;0.078mol)和MeOH(30g)。将1,4-丁磺酸内酯(MW=136.2;21.2g;0.156mol)缓慢加入烧瓶中,并且使合并的反应混合物在65℃下继续进行12小时。通过蒸发掉大部分MeOH来浓缩反应溶液,然后在有力的搅拌下将其缓慢加入装有氢氧化锂一水合物(LiOH·H<sub>2</sub>O;MW=41.96;6.6g;0.156mmol)和去离子水(200g)的带螺旋盖的广口瓶中。随后将广口瓶加热至50℃并保持4小时以使三甲氧基硅烷基团水解,得到呈水性溶液的最终产物。

[0125] 化合物11:



[0127] 向带螺旋盖的广口瓶中加入丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯(MW=234.3, 2.34g;0.01mol)、3-氨基丙基三甲氧基硅烷(MW=179.3;1.79g;0.01mol)和MeOH(10g)。首先使反应在室温下进行48小时,然后在50℃下进行4小时。将1,4-丁磺酸内酯(MW=136.2;2.72g;0.02mol)和MeOH(10g)的溶液缓慢加入广口瓶中,并且将合并的反应混合物在65℃下再搅拌12小时。然后通过蒸发掉大部分MeOH来浓缩反应溶液,然后在有力的搅拌下将其缓慢加入装有氢氧化锂一水合物(LiOH·H<sub>2</sub>O;MW=41.96;0.84g;0.02mmol)和去离子水(30g)的另一个带螺旋盖的广口瓶中。将广口瓶加热至50℃并保持4小时以使三甲氧基硅烷基团水解,得到呈水性溶液的最终产物。

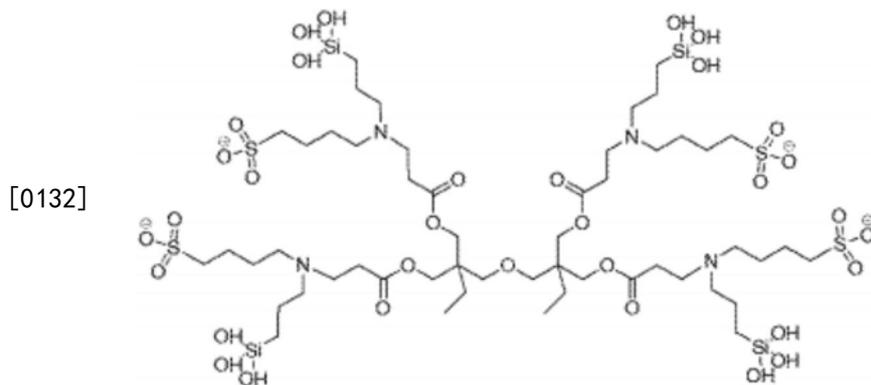
[0128] 化合物12:



[0130] 向圆底烧瓶中加入三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(MW=296.3,9.9g;0.033mol)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(MW=221.4.3;22.1g;0.10mol)和MeOH(70g)。首先使反应在室温下进

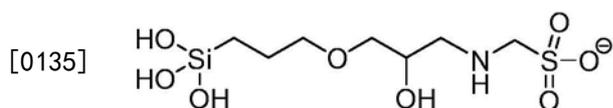
行48小时,然后在50℃下进行4小时。将1,4-丁磺酸内酯(MW=136.2;13.6g;0.10mol)和MeOH(70g)的溶液缓慢加入烧瓶中,并且将合并的反应混合物在65℃下再搅拌12小时。然后通过蒸发掉大部分MeOH来浓缩反应溶液,然后在有力的搅拌下将其缓慢加入装有氢氧化锂一水合物(LiOH·H<sub>2</sub>O;MW=41.96;4.2g;0.10mol)和去离子水(200g)的另一个带螺旋盖的广口瓶中。将广口瓶加热至65℃并保持4小时以使三乙氧基硅烷基团水解,得到呈水性溶液的最终产物。

[0131] 化合物13:



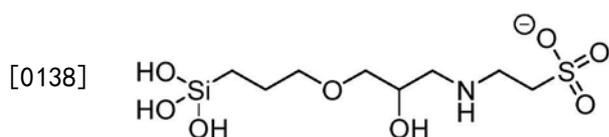
[0133] 遵循制备化合物12的类似过程。向圆底烧瓶中加入二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯(MW=466.5,4.7g;0.01mol)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(MW=221.4.3;8.8g;0.04mol)和MeOH(30g)。首先使反应在室温下进行48小时,然后在50℃下进行4小时。将1,4-丁磺酸内酯(MW=136.2;5.44g;0.04mol)和MeOH(20g)的溶液缓慢加入烧瓶中,并且将合并的反应混合物在65℃下再搅拌12小时。然后通过蒸发掉大部分MeOH来浓缩反应溶液,然后在有力的搅拌下将其缓慢加入装有氢氧化锂一水合物(LiOH·H<sub>2</sub>O;MW=41.96;1.68g;0.04mol)和去离子水(50g)的另一个带螺旋盖的广口瓶中。将广口瓶加热至65℃并保持4小时以使三乙氧基硅烷基团水解,得到呈水性溶液的最终产物。

[0134] 化合物14:



[0136] 向20mL小瓶中加入氨基甲磺酸(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H;MW=111.1;1.11g;0.01mol)、氢氧化锂一水合物(LiOH·H<sub>2</sub>O;MW=41.96;0.42g;0.01mol)和去离子水(8g)。将该溶液在室温下搅拌10分钟,以使固体完全溶解。在单独的20mL小瓶中,混合(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷(MW=236.3,2.36g;0.01mol)和MeOH(8mL)。然后将有机溶液缓慢加入包含氨基甲磺酸锂盐的水性溶液中。将所得混合物在室温下再搅拌48小时。然后向小瓶中加入另外的去离子水(10g),并将该溶液加热至50℃并保持4小时以使三甲氧基硅烷基团水解,得到最终产物,即具有约25%固体的硅烷醇水性溶液。

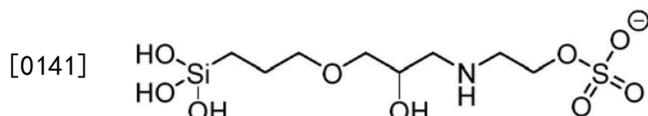
[0137] 化合物15:



[0139] 使用类似于化合物14的过程制备化合物15。向带螺旋盖的广口瓶中加入牛磺酸

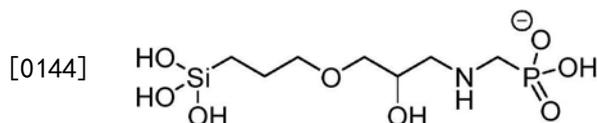
(2-氨基乙磺酸;  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ;  $\text{MW}=125.2$ ;  $12.5\text{g}$ ;  $0.10\text{mol}$ )、氢氧化锂一水合物 ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MW}=41.96$ ;  $4.2\text{g}$ ;  $0.1\text{mol}$ ) 和去离子水 ( $80\text{g}$ )。将该溶液在室温下搅拌10分钟,以允许完全溶解。在单独的容器中加入(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷 ( $\text{MW}=236.3$ ,  $23.6\text{g}$ ;  $0.1\text{mol}$ ) 和  $\text{MeOH}$  ( $80\text{mL}$ )。然后将有机溶液缓慢加入装有牛磺酸水性溶液的广口瓶中。将所得混合物在室温下再搅拌2天。然后向广口瓶中加入另外的去离子水 ( $100\text{g}$ ),并将该溶液加热至  $50^\circ\text{C}$  并保持4小时。去除有机溶剂,得到最终产物,即具有约25%固体的硅烷醇水性溶液。

[0140] 化合物16:



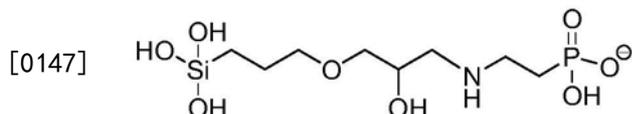
[0142] 向  $20\text{mL}$  小瓶中加入硫酸氢-2-氨基乙酯 ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ;  $\text{MW}=141.1$ ;  $1.41\text{g}$ ;  $0.010\text{mol}$ )、氢氧化锂一水合物 ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MW}=41.96$ ;  $0.41\text{g}$ ;  $0.01\text{mol}$ ) 和去离子水 ( $8\text{g}$ )。将该溶液在室温下搅拌10分钟,以允许完全溶解。在单独的小瓶中加入(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷 ( $\text{MW}=236.3$ ,  $2.36\text{g}$ ;  $0.010\text{mol}$ ) 和  $\text{MeOH}$  ( $8\text{mL}$ )。然后将有机溶液缓慢加入装有牛磺酸水性溶液的广口瓶中。将所得混合物在室温下再搅拌2天。然后向广口瓶中加入另外的去离子水 ( $10\text{g}$ ),并将该溶液加热至  $50^\circ\text{C}$  并保持4小时。去除有机溶剂,得到最终产物,即具有约25%固体的硅烷醇水性溶液。

[0143] 化合物17:



[0145] 向装有氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ;  $\text{MW}=40.0$ ;  $0.20\text{g}$ ;  $5\text{mmol}$ ) 和去离子水 ( $8\text{g}$ ) 的  $20\text{mL}$  小瓶中加入(氨基甲基)磷酸 ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ ;  $\text{MW}=111.0$ ;  $0.55\text{g}$ ;  $5\text{mmol}$ )。将该溶液在室温下搅拌,以使固体完全溶解。所得水性溶液具有约9的pH。在单独的  $20\text{mL}$  小瓶中,混合(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷 ( $\text{MW}=236.3$ ,  $1.18\text{g}$ ;  $5\text{mmol}$ ) 和  $\text{MeOH}$  ( $8\text{mL}$ )。然后将有机溶液缓慢加入包含氨基甲基磷酸酯的水性溶液中。将所得混合物在室温下再搅拌48小时。然后向小瓶中加入另外的去离子水 ( $8\text{g}$ ),并将该溶液加热至  $50^\circ\text{C}$  并保持4小时以使三甲氧基硅烷基团水解,得到最终产物,即具有约10%固体的硅烷醇水性溶液。

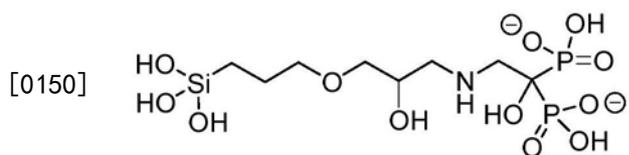
[0146] 化合物18:



[0148] 使用类似于化合物17的过程制备化合物18。向装有氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ;  $\text{MW}=40.0$ ;  $0.16\text{g}$ ;  $4\text{mmol}$ ) 和去离子水 ( $8\text{g}$ ) 的  $20\text{mL}$  小瓶中加入2-氨基乙基磷酸 ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ ;  $\text{MW}=125.1$ ;  $0.50\text{g}$ ;  $4\text{mmol}$ )。将该溶液在室温下搅拌,以使固体完全溶解。所得水性溶液具有约9的pH。在单独的  $20\text{mL}$  小瓶中,混合(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷 ( $\text{MW}=236.3$ ,  $0.94\text{g}$ ;  $4\text{mmol}$ ) 和  $\text{MeOH}$  ( $8\text{mL}$ )。然后将有机溶液缓慢加入包含2-氨基乙基磷酸酯的水性溶液中。将所得混合物在室温下再搅拌48小时。然后向小瓶中加入另外的去离子水 ( $8\text{g}$ ),并将该溶液加热至  $50^\circ\text{C}$  并保持4小时以使三甲氧基硅烷基团水解。去除有机溶剂,得到最终产物,即具有

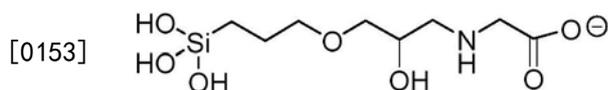
约10%固体的硅烷醇水性溶液。

[0149] 化合物19



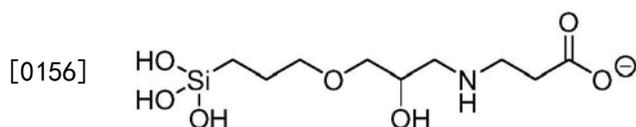
[0151] 向装有氢氧化钠(NaOH;MW=40.0;0.80g;20mmol)和去离子水(10g)的20mL小瓶中加入阿仑膦酸(MW=249.1;2.49g;10mmol)。将该溶液在室温下搅拌,以使固体完全溶解。所得水性溶液具有约9的pH。在单独的20mL小瓶中,混合(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷(MW=236.3,2.36g;10mmol)和MeOH(10mL)。然后将有机溶液缓慢加入包含阿仑膦酸的水性溶液中。将所得混合物在室温下再搅拌48小时。然后向小瓶中加入另外的去离子水(25g),并将该溶液加热至50℃并保持4小时以使三甲氧基硅烷基团水解。去除有机溶剂,得到最终产物,即具有约10%固体的硅烷醇水性溶液。

[0152] 化合物20:



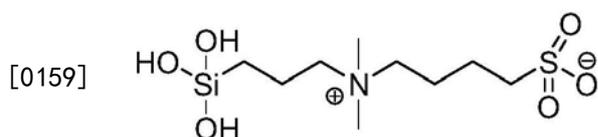
[0154] 向20mL小瓶中加入甘氨酸( $H_2NCH_2COOH$ ;MW=75.1;0.75g;10mmol)、氢氧化锂一水合物( $LiOH \cdot H_2O$ ;MW=41.96;0.21g;5mmol)和去离子水(8g)。将该溶液在室温下搅拌10分钟,以允许完全溶解。该水性溶液具有约9的pH。在单独的20mL小瓶中,混合(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷(MW=236.3,2.36g;0.01mol)和MeOH(8mL)。然后将有机溶液缓慢加入包含氨基丙酸的水性溶液中。将所得混合物在室温下再搅拌48小时。然后向小瓶中加入另外的去离子水(10g),并将该溶液加热至50℃并保持4小时以使三甲氧基硅烷基团水解,得到最终产物,即具有约25%固体的硅烷醇水性溶液。

[0155] 化合物21:



[0157] 使用类似于化合物20的过程制备化合物21。向20mL小瓶中加入3-氨基丙酸( $H_2NCH_2CH_2COOH$ ;MW=89.1;0.89g;0.01mol)、氢氧化锂一水合物( $LiOH \cdot H_2O$ ;MW=41.96;0.21g;5mmol)和去离子水(8g)。将该溶液在室温下搅拌10分钟,以允许完全溶解。该水性溶液具有约9的pH。在单独的20mL小瓶中,混合(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷(MW=236.3,2.36g;0.01mol)和MeOH(8mL)。然后将有机溶液缓慢加入包含氨基丙酸的水性溶液中。将所得混合物在室温下再搅拌48小时。然后向小瓶中加入另外的去离子水(10g),并将该溶液加热至50℃并保持4小时以使三甲氧基硅烷基团水解,得到最终产物,即具有约25%固体的硅烷醇水性溶液。

[0158] 化合物22:



- [0160] 如美国专利9,340,683的制备例3中所述制备化合物。
- [0161] 氨基磺酸硅烷醇涂料组合物的制备
- [0162] 通过稀释,将涂料组合物1制备为化合物1在水中的4重量%溶液。
- [0163] 通过稀释,将涂料组合物2制备为化合物2在水中的4重量%溶液。
- [0164] 将涂料组合物3制备为化合物1:LSS-75 (1:1w/w) 的共混物在水中的4重量%溶液。
- [0165] 将涂料组合物4制备为化合物1:LSS-75 (6:4w/w) 的共混物在水中的4重量%溶液。
- [0166] 将涂料组合物5制备为化合物2:LSS-75 (1:1w/w) 的共混物在水中的4重量%溶液。
- [0167] 将涂料组合物6制备为化合物2:LSS-75 (6:4w/w) 的共混物在水中的4重量%溶液。
- [0168] 通过稀释,将涂料组合物7制备为化合物3在水中的4重量%溶液。
- [0169] 通过稀释,将涂料组合物8制备为化合物4在水中的4重量%溶液。
- [0170] 将涂料组合物9制备为化合物4:LSS-75 (6:4w/w) 的共混物在水中的4重量%溶液。
- [0171] 将涂料组合物10制备为化合物5:LSS-75 (6:4w/w) 的共混物在水中的4重量%溶液。
- [0172] 将涂料组合物11制备为化合物6:LSS-75 (6:4w/w) 的共混物在水中的4重量%溶液。
- [0173] 将涂料组合物12制备为化合物7:LSS-75 (6:4w/w) 的共混物在水中的4重量%溶液。
- [0174] 将涂料组合物13制备为化合物8:LSS-75 (6:4w/w) 的共混物在水中的2重量%溶液。
- [0175] 将涂料组合物14制备为化合物9:LSS-75 (6:4w/w) 的共混物在水中的2重量%溶液。
- [0176] 通过稀释,将涂料组合物15制备为化合物10在水中的2重量%溶液。
- [0177] 将涂料组合物16制备为化合物10:LSS-75 (6:4w/w) 的共混物在水中的2重量%溶液。
- [0178] 通过稀释,将涂料组合物17制备为化合物11在水中的2重量%溶液。
- [0179] 将涂料组合物18制备为化合物11:LSS-75 (6:4w/w) 的共混物在水中的2重量%溶液。
- [0180] 通过稀释,将涂料组合物19制备为化合物12在水中的2重量%溶液。
- [0181] 通过稀释,将涂料组合物20制备为化合物13在水中的2重量%溶液。
- [0182] 通过稀释,将涂料组合物21制备为化合物14在水中的2重量%溶液。
- [0183] 通过稀释,将涂料组合物22制备为化合物15在水中的2重量%溶液。
- [0184] 将涂料组合物23制备为化合物15:LSS-75 (6:4w/w) 的共混物在水中的4重量%溶液。
- [0185] 通过稀释,将涂料组合物24制备为化合物16在水中的2重量%溶液。
- [0186] 通过稀释,将涂料组合物25制备为化合物17在水中的2重量%溶液。
- [0187] 通过稀释,将涂料组合物26制备为化合物18在水中的2重量%溶液。
- [0188] 将涂料组合物27制备为化合物18:LSS-75 (6:4w/w) 的共混物在水中的4重量%溶液。
- [0189] 通过稀释,将涂料组合物28制备为化合物19在水中的2重量%溶液。

- [0190] 通过稀释,将涂料组合物29制备为化合物20在水中的2重量%溶液。
- [0191] 通过稀释,将涂料组合物30制备为化合物21在水中的2重量%溶液。
- [0192] 将涂料组合物31制备为化合物21:LSS-75 (6:4w/w) 的共混物在水中的4重量%溶液。
- [0193] 将涂料组合物32制备为化合物22:LSS-75 (6:4w/w) 的共混物在水中的4重量%溶液。
- [0194] 用于制备涂层实施例的一般工序
- [0195] 通过将所选的包含硅烷醇化合物的溶液施加到柔性多层基底上,然后在气体驱动的烘箱中热固化来制备所有涂层实施例。本文所用的基底由PET底层、硬涂层中间层和钻石样玻璃(DLG)顶层组成。
- [0196] 硬涂层大体如WO 2011/094342中所述制备。具体地,将SR351LV:纳米二氧化硅:MeFBSEA:Esacure One (47.5:47.5:2.5:2.5,w/w) 的硬涂层溶液(乙酸乙酯中的35重量%固体)涂覆到7密耳厚的W54B白色PET膜上,在60°C下干燥约30秒,使其穿过UV工位,并用功率为300W灯的H灯泡以20英尺/分钟进行固化。PET膜上的硬涂层的干燥厚度为约9微米。
- [0197] 使用2步幅材工艺,将DLG层沉积到如上所述制备的带硬涂层的PET膜的固化硬涂层表面上,如美国专利5,888,594中所述。具体地,使用房屋建造等离子处理系统,并进行一些修改:将转筒电极的宽度增加至42.5英寸(108cm),并移除等离子体系统内两个隔室之间的隔板,使得使用涡轮分子泵进行所有泵送,并且因此在约10毫托-50毫托(1.33Pa-6.7Pa)的工艺压力下操作。
- [0198] 将来自上文的硬质涂布的聚合物膜卷安装在室内,将膜围绕鼓电极卷绕,并固定到鼓的相对侧上的收卷辊。将退绕和收卷张力分别保持于8磅(13.3N)和14磅(23.3N)。关闭室门并将室抽至 $5 \times 10^{-4}$ 托(6.7Pa)的基准压力。对于沉淀步骤,分别以200标准 $\text{cm}^3/\text{min}$ 和1000标准 $\text{cm}^3/\text{min}$ 的流速引入六甲基二硅氧烷(HMDSO)和氧气,并且操作压力标称处于35毫托(4.67Pa)。通过向鼓施加射频功率使等离子体在9500瓦特的功率下启动并且鼓开始旋转,使得膜以10英尺/分钟(3米/分钟)的速度传输。继续运行,直到完成辊上的膜的全部长度。
- [0199] 在完成DLG沉积步骤之后,禁用射频功率,停止HMDSO蒸气流,并将氧气流速增加至2000标准 $\text{cm}^3/\text{min}$ 。在稳定流速和压力后,在4000瓦特下重新开始等离子体,并且幅材以10ft/分钟(3m/分钟)的速度在相反方向上传送,压力名义上稳定在14mTorr(1.87Pa)。该第二等离子体处理步骤是从DLG膜上除去甲基基团,并用含氧官能团诸如Si-OH基团代替它们,这有利于硅烷化合物接枝到DLG膜上。
- [0200] 在以上述方式处理整个膜卷后,禁用rf功率,停止氧气流,将室排空至大气,并且从等离子体系统中取出辊以用于进一步处理。
- [0201] 所得DLG层的厚度为约100nm。该DLG层的孔隙率理论上为零。
- [0202] 制备性硅烷醇涂料实施例通过使用#5Mayer棒将所示硅烷醇涂料组合物施加到基底的DLG侧上,然后在280°F(138°C)下热固化约3分钟来制备。另选地,可通过使用体积系数为12BCM/平方英寸的凹版辊将涂料溶液施加到移动幅材上,然后通过280°F(138°C)下的气体驱动烘箱以允许干燥和固化,从而在旋转涂覆机上制备硅烷醇涂层。涂层的估计干燥厚度为100nm-200nm。

- [0203] 实施例1-21
- [0204] 制备例1由涂料组合物1制成。
- [0205] 制备例2由涂料组合物2制成。
- [0206] 制备例3由涂料组合物3制成。
- [0207] 制备例4由涂料组合物4制成。
- [0208] 制备例5由涂料组合物5制成。
- [0209] 制备例6由涂料组合物6制成。
- [0210] 制备例7由涂料组合物7制成。
- [0211] 制备例8由涂料组合物8制成。
- [0212] 制备例9由涂料组合物9制成。
- [0213] 制备例10由涂料组合物10制成。
- [0214] 制备例11由涂料组合物11制成。
- [0215] 制备例12由涂料组合物12制成。
- [0216] 制备例13由涂料组合物13制成。
- [0217] 制备例14由涂料组合物14制成。
- [0218] 制备例15由涂料组合物15制成。
- [0219] 制备例16由涂料组合物16制成。
- [0220] 制备例17由涂料组合物17制成。
- [0221] 制备例18由涂料组合物18制成。
- [0222] 制备例19由涂料组合物19制成。
- [0223] 制备例20由涂料组合物20制成。
- [0224] 制备例21由涂料组合物21制成。
- [0225] 制备例22由涂料组合物22制成。
- [0226] 制备例23由涂料组合物23制成。
- [0227] 制备例24由涂料组合物24制成。
- [0228] 制备例25由涂料组合物25制成。
- [0229] 制备例26由涂料组合物26制成。
- [0230] 制备例27由涂料组合物27制成。
- [0231] 制备例28由涂料组合物28制成。
- [0232] 制备例29由涂料组合物29制成。
- [0233] 制备例30由涂料组合物30制成。
- [0234] 制备例31由涂料组合物31制成。
- [0235] 制备例32由涂料组合物32制成。
- [0236] 通过测试永久性记号笔可移除性,对50℃下老化过夜的各种永久性标记在1-5范围内进行可移除性评分,从而评估表面的可清洁性。评估分数,其中5为最佳性能,并且1为最差性能。结果示于表2中。
- [0237] 表2:永久性记号笔可移除性测试结果汇总。

	在 50℃下老化过夜的各种永久性记号笔的可移除性得分					
	Sharpie 黑色	Sharpie 红色	BIC 黑色	BIC 蓝色	Avery 黑色	Avery 红色
实施例 1	5	5	5	5	5	4
实施例 2	5	5	5	5	5	4
实施例 3	5	5	5	5	5	4
实施例 4	5	5	5	4	4	4
实施例 5	5	5	5	5	4	4
实施例 6	5	5	5	5	5	5
实施例 7	5	5	5	5	4	4
实施例 8	5	5	5	5	5	4
实施例 9	5	5	4	5	4	4
实施例 10	5	5	5	5	5	4
实施例 11	5	5	5	5	5	4
实施例 12	5	5	5	3	4	3
实施例 13	5	5	5	5	5	5
实施例 14	5	5	5	5	5	4
实施例 15	5	5	5	5	5	5
实施例 16	5	5	5	5	5	4
实施例 17	5	5	5	5	4	4
实施例 18	5	5	5	4	5	4
实施例 19	5	5	5	5	5	5
实施例 20	5	5	5	5	5	5
实施例 21	5	5	4	5	5	5
实施例 22	5	5	4	5	5	5
实施例 23	5	5	5	5	5	5
实施例 24	5	5	3	5	5	5
实施例 25	5	5	4	5	4	4
实施例 26	5	5	4	5	4	4
实施例 27	5	5	5	5	4	4
实施例 28	5	5	3	4	4	4
实施例 29	5	5	4	5	4	5
实施例 30	5	5	4	5	4	4
实施例 31	5	5	5	5	5	4
实施例 32	5	5	5	5	5	5

[0238]

[0239]

[0240] 如上文实施例1-21中的一些实施例所述评估表面的耐磨性/耐刮擦性,包括水老化后的耐磨性/耐刮擦性。结果示于表3中。

[0241] 表3:所选实施例的磨损和老化性能测试结果汇总。

[0242]

实施例编号	涂料组合物	ScotchBrite 蓝色 抗刮擦性能, 1.0kg, 3,500 个 循环	面巾纸干磨性 能, 2.0kg, 总共 6 轮, 每轮 400 个循环	老化样本在水浸泡 24 小时后的永久 性记号笔可移除性 得分 (越低越好)
实施例 2	化合物 2	无划痕, 无污渍	无划痕, 无污渍	13
实施例 6	化合物 2:LSS- 75=6/4, w/w	无划痕, 无污渍	无划痕, 无污渍	20
实施例 8	化合物 4	无划痕, 无污渍	无划痕, 无污渍	11
实施例 15	化合物 10	无划痕, 无污渍	无划痕, 无污渍	9
实施例 19	化合物 12	无划痕, 无污渍	无划痕, 无污渍	13
实施例 22	化合物 15	无划痕, 无污渍	N/A	N/A
实施例 23	化合物 15:LSS- 75=6/4, w/w	无划痕, 无污渍	无划痕, 无污渍	15
实施例 26	化合物 18	无划痕, 无污渍	N/A	N/A
实施例 27	化合物 18:LSS- 75=6/4, w/w	无划痕, 无污渍	无划痕, 无污渍	19
实施例 30	化合物 21	无划痕, 无污渍	N/A	N/A
实施例 31	化合物 21:LSS- 75=6/4, w/w	无划痕, 无污渍	无划痕, 无污渍	15
实施例 32	化合物 22	无划痕, 无污渍	无划痕, 无污渍	18