



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102300833 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 28

(21) 申请号 201080005792. 1

C09D 183/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 01. 11

(30) 优先权数据

102009000614. 1 2009. 02. 04 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 07. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/050207 2010. 01. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02010/089166 DE 2010. 08. 12

(71) 申请人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 M. 弗里德尔 S. 莱西克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C04B 41/49 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

用于具有改进的滚落性能的表面的斥水涂料
的无氟组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种用于使多孔矿物基材疏水化并且在该基材表面产生滚落效果的无氟组合物,所述组合物基于 - 至少一种疏水化活性物质,和 - 至少一种疏水性金属氧化物。本发明进一步涉及制备该组合物的方法和该组合物的用途。

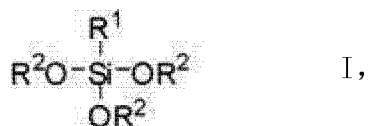
1. 用于使多孔矿物基材疏水化并且在该基材表面产生滚落效果的无氟组合物,其中所述组合物基于

- 至少一种疏水化活性物质,和
- 至少一种疏水性金属氧化物。

2. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于所述组合物能够包含以下组分作为额外的组分:

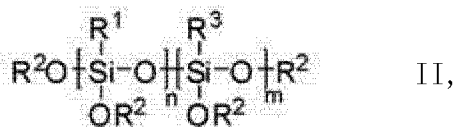
- 任选的至少一种水解或缩合催化剂,
- 任选的至少一种有机溶剂,
- 任选的水,
- 任选的至少一种乳化剂,和 / 或
- 任选的额外助剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,特征在于所述疏水化活性物质选自通式 I 的烷基取代硅烷系列



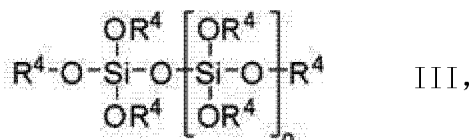
其中 R^1 表示 C_1 - C_{18} -烷基,基团 R^2 相同或不同并且 R^2 表示氢原子或者具有 1—6 个碳原子的烷基。

4. 根据权利要求 1—3 任一项的组合物,特征在于所述疏水化活性物质选自以下系列:理想式 II 的线型、环状或支化的低聚硅氧烷或者至少两种理想式 II 的线型、环状和 / 或支化的低聚硅氧烷的混合物



其中基团 R^1 和 R^3 彼此独立地是 C_1 - C_{18} -烷基,其能够包含具有一个或多个选自 N、O、Cl、P 和 S 系列的杂原子的取代基,基团 R^2 相同或不同并且 R^2 是氢原子或具有 1—6 个碳原子的烷基,和 $(n+m)$ 表示具有 2—50 的值的低聚度,和在混合物的情形下表示具有 2—50 的值的平均低聚度,其中平均摩尔质量为 300—10000 g/mol。

5. 根据权利要求 1—4 任一项的组合物,特征在于所述疏水化活性物质选自理想式 III 的烷基硅酸酯系列



其中 R^4 彼此独立地表示氢原子或具有 1—6 个碳原子的烷基,和 o 为 0—50 的数。

6. 根据权利要求 1—5 任一项的组合物,特征在于所述组合物基于理想式 I、II 和 / 或 III 的疏水化活性物质的混合物。

7. 根据权利要求 1—6 任一项的组合物,特征在于基于该组合物,疏水化活性物质的含

量为 0.5 — 99.99 重量 %。

8. 根据权利要求 1 — 7 任一项的组合物,特征在于基于该组合物,疏水性金属氧化物的含量为 0.01 — 10 重量 %。

9. 根据权利要求 1 — 8 任一项的组合物,特征在于含有至少一种有机溶剂或稀释剂,所述有机溶剂或稀释剂选自以下系列:脂族或芳族溶剂、沸点高于室温的脂族和芳族烃、极性非质子溶剂、醇或多元醇、酮或者至少两种上述有机溶剂或稀释剂的混合物。

10. 根据权利要求 1 — 9 任一项的组合物,特征在于含有至少一种水解或缩合催化剂,所述水解或缩合催化剂选自以下系列:元素周期表(PSE)的第 3 和第 4 主族以及 PSE 的第 II、III、IV、V、VI、VII 和 VIIIa、VIIIb 和 VIIIc 副族的元素的络合化合物,特别是钛酸酯或锆酸酯;PSE 的第 1 和第 2 主族的元素的盐;醇化物,氨基醇,羧酸或无机酸,或者由至少两种上述水解或缩合催化剂组成的混合物。

11. 根据权利要求 10 的组合物,特征在于基于所用的疏水化活性物质的量,催化剂含量为 0.05 — 5 重量 %。

12. 根据权利要求 1 — 11 任一项的组合物,特征在于含有至少一种乳化剂,所述乳化剂选自:具有 C₈-C₁₈-烷基的烷基硫酸盐,具有 1 — 40 个环氧乙烷(EO)和/或环氧丙烷(PO)单元并且在疏水性基团中具有 C₈-C₁₈-烷基的烷基醚硫酸盐和烷芳基醚硫酸盐,具有 C₈-C₁₈-烷基的烷基磺酸盐,具有 C₈-C₁₈-烷基的烷芳基磺酸盐,磺基琥珀酸与具有 5 — 15 个碳原子的一元醇或烷基酚的半酯,在烷基、芳基、烷芳基或芳烷基中具有 8 — 20 个碳原子的羧酸的碱金属和铵盐,在有机基团中具有 8 — 20 个碳原子的烷基和烷芳基磷酸盐,具有 1 — 40 个 EO 单元和在烷基或烷芳基中具有 8 — 20 个碳原子的烷基醚磷酸盐或烷芳基醚磷酸盐,具有 8 — 40 个 EO 单元和在烷基或芳基中 C₈-C₂₀-碳原子的烷基聚乙二醇醚和烷芳基聚乙二醇醚,具有 8 — 40 个 EO 和/或 PO 单元的环氧乙烷/环氧丙烷(EO/PO)嵌段共聚物,具有 C₈-C₂₂-烷基的烷基胺与环氧乙烷或环氧丙烷的加合物,具有线型或支化的饱和或不饱和 C₈-C₂₄-烷基和具有 1 — 10 个己糖或戊糖单元的低聚糖苷基团的烷基聚糖苷,硅官能表面活性剂,或者至少两种上述乳化剂的混合物。

13. 根据权利要求 12 的组合物,特征在于基于该组合物的总重量,乳化剂含量为 0.01 — 5 重量 %。

14. 根据权利要求 1 — 13 任一项的组合物,特征在于含有至少一种助剂,该助剂选自以下系列:无机或有机酸、缓冲物质、杀真菌剂、杀菌剂、杀藻剂、杀微生物剂、有味物质、腐蚀抑制剂、防腐剂、流变助剂。

15. 用于制备根据权利要求 1 — 14 任一项的无氟组合物的方法:其中将

- 至少一种疏水化活性物质,和
- 至少一种疏水性金属氧化物在混合装置中合并,并且将它们
- 任选地与至少一种水解或缩合催化剂,
- 任选的水,
- 任选的至少一种有机溶剂,
- 任选的至少一种乳化剂,和
- 任选的至少一种额外的助剂间歇或连续地混合。

16. 能根据权利要求 15 得到的组合物。

17. 根据权利要求 1 — 14 或 16 任一项的组合物或者根据权利要求 15 的方法制备的组合物用于使多孔矿物基材疏水化和用于在经处理的基材表面上产生滚落效果的用途, 其中留在经处理的基材表面上的一个或多个水滴在 1 分钟内没有留下润湿斑点。

用于具有改进的滚落性能的表面的斥水涂料的无氟组合物

[0001] 本发明涉及用于使多孔矿物基材疏水化和用于提供具有滚落性能 (Abperleigenschaft) 的多孔矿物基材的基于烷基烷氧基硅烷和 / 或烷基烷氧基硅氧烷的组合物, 其的制备和其用于保护建筑的用途。烷基烷氧基硅烷和烷基烷氧基硅氧烷在下面也被简称为疏水化活性物质或者硅烷体系、低聚硅烷体系或硅烷低聚物。

[0002] 长久以来已知带有烷基链的硅烷化合物可以在多孔矿物质上产生疏水性能。因此, 特别地单体的相对短链烷基烷氧基硅烷特点在于好的深度浸渍 (EP 0 101 816)。

[0003] 低聚硅烷体系, 例如烷基烷氧基硅氧烷就它们作为疏水化剂的应用而言具有优点, 因为它们在使用期间放出比单体硅烷体系更少的挥发性有机化合物 (VOC)。

[0004] 此外, 已知建筑保护剂可以溶液或液体或糊状或膏状, 即高粘度乳液的形式使用 (尤其是 EP 0 814 110、EP 1 205 481、EP 1 205 505、WO 06/081891)。

[0005] 使用者通常希望的疏水化的品质特征是在经疏水化 (hydrophobiert) 基材表面上水滴滚落 (简称为滚落效果 (Abperleffekt))。这种水滚落效果可以另外有助于减少微生物例如藻类、苔藓或真菌的生长。

[0006] 不幸的是, 上述建筑保护剂在施涂于多孔矿物基材后尽管防止水渗入 (疏水化 (Hydrophobierung)) 但通常没有滚落性能, 或者仅实现非常弱的滚落性能。

[0007] US 4, 846, 886、US 5, 674, 967、JP 2006-335969 和 EP 0 826 650 在每一情形下公开了可在多孔矿物表面上产生这种滚落效果的含硅烷或硅氧烷的配制剂。然而, 只能通过使用含氟化合物实现足够强烈的滚落效果。氟化有机化合物昂贵并且替代它们有增加的生态重要性 (J. M. Conder 等人 *Environmental Science Technology*, 2008, 42(4), 995-1003. K. S. Kumar *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2005, 9(3), 50-79)。

[0008] 此外, 从文献获知通过使用硅石 (Kieselsäure) 或者更通常通过使用氧化物纳米颗粒用于表面改性, 可以实现显著的水滚落效果。相应的涂料例如描述于 JP 2002-338943 或 WO 2008/106494 中。

[0009] JP 2008-031275 描述了其中加入亲水金属氧化物以改进水滚落性能的硅烷体系的含水乳液。使用这种亲水金属氧化物的缺点是表面的斥水性可能被引入的亲水性不利地影响。

[0010] 疏水性 (hydrophoben) 金属氧化物并且特别是硅石的制备和性能例如描述于 JP 2007-161510、DE 10 2004 010 756 或 DE 10 2004 055 585 中。

[0011] 本发明的目的是提供可用其疏水化 (hydrophobierend) 处理多孔矿物表面或基材并且可以提供改进的滚落效果的无氟配制剂。因此, 保持了疏水化活性物质的吸水性降低并且将实现在其它情况下尤其可通过氟基实现的水滚落效果 (特氟隆 (Teflon) 效果”)。

[0012] 根据本发明, 根据专利权利要求中的描述实现了该目的。

[0013] 令人惊奇地, 现已发现通过将疏水性或经疏水化硅石引入疏水化活性物质, 实现了所希望的性能。该措施令人惊奇的简单、经济并且尽管如此仍然有效, 当将根据本发明的基于至少一种疏水化活性物质和至少一种被引入前者之中的经疏水性金属氧化物的组合

物施涂于多孔矿物表面或基材时,可以有利的方式实现优异的疏水化和同时与其它无氟疏水化体系相比显著改进的优异滚落效果。另外,通过根据本发明的教导实现了至少相当或者甚至超过已知含氟处理体系的质量的滚落效果。

[0014] 在本申请的上下文中,疏水化活性物质或疏水化试剂是当施涂于矿物基材时产生基材疏水化或者其表面疏水化的物质。

[0015] 本发明因此涉及一种用于使多孔矿物基材疏水化并且在该基材表面产生滚落效果的无氟组合物,所述组合物基于

- 至少一种疏水化活性物质,和
- 至少一种疏水性金属氧化物。

[0016] 作为额外的组分,根据本发明的组合物能够包含:

- 任选的至少一种水解或缩合催化剂,
- 任选的至少一种有机溶剂,
- 任选的水,
- 任选的至少一种乳化剂,和 / 或
- 任选的额外助剂。

[0017] 根据本发明的组合物优选为无溶剂组合物。

[0018] 根据本发明的组合物可以有利地包含一种或多种通式 I 的烷基取代硅烷作为疏水化活性物质

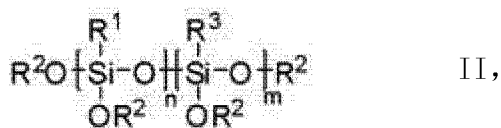


其中 R^1 表示 C_1 - C_{18} -烷基,基团 R^2 相同或不同并且 R^2 表示氢原子或者具有 1 — 6 个碳原子的烷基,优选甲基或乙基。优选的例子是具有以下基团的那些:

$\text{R}^1 = \text{CH}_3-$ 、 C_2H_5- 、 C_3H_7- 、 C_4H_9- 、 $i\text{-C}_4\text{H}_9-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}-$ 、 $i\text{-C}_6\text{H}_{13}-$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{16}-$ 、 $i\text{-C}_8\text{H}_{16}-$, 和

$\text{R}^2 = \text{H}$ 、甲基或乙基。

[0019] 此外,疏水化活性物质可以选自以下系列:线型、环状或支化低聚硅氧烷,特别是理想通式 II 的支化、线型或环状的烷基烷氧基硅氧烷



其中基团 R^1 和 R^3 彼此独立地是 C_1 - C_{18} -烷基,其能够包含具有一个或多个选自 N、O、Cl、P 和 S 系列的杂原子的取代基,基团 R^2 相同或不同并且 R^2 是氢原子或具有 1 — 6 个碳原子,优选具有 1 或 2 个碳原子的烷基,即甲基或乙基,和 $(n+m)$ 表示具有 2 — 50,优选 2 — 30,特别优选 3 — 20,特别为 3 — 15 的数值的低聚度。这些有利地为具有 2 — 50 (包括之间的所有数值),优选 2 — 30 的平均低聚度,平均摩尔质量优选为 300 — 10 000 g/mol (包括之间的所有数值)的低聚物混合物。通式 II 的硅烷低聚物可以作为线型、环状和 / 或支化单元存在。所述低聚物的摩尔质量或平均摩尔质量的确定可以例如借助于 GPC 分析进行。

[0020] 式 II 的硅烷低聚物的制备可以有利地根据 EP 0 814 110、EP 1 205 481、EP 1

205 505 进行。上述文献因此以它们的整体作为本说明书的一部分。

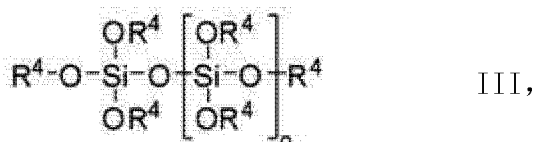
[0021] 硅烷低聚物的优选例子是具有以下基团的那些：

$R^1 = \text{CH}_3\text{-}, \text{C}_2\text{H}_5\text{-}, \text{C}_3\text{H}_7\text{-}, \text{C}_4\text{H}_9\text{-}, \text{i-C}_4\text{H}_9\text{-}, \text{C}_6\text{H}_{13}\text{-}, \text{i-C}_6\text{H}_{13}\text{-}, \text{C}_8\text{H}_{16}\text{-}, \text{i-C}_8\text{H}_{16}\text{-},$ 和

$R^2 = \text{H},$ 甲基或乙基

$R^3 = \text{CH}_3\text{-}, \text{C}_2\text{H}_5\text{-}, \text{C}_3\text{H}_7\text{-}, \text{C}_4\text{H}_9\text{-}, \text{i-C}_4\text{H}_9\text{-}, \text{C}_6\text{H}_{13}\text{-}, \text{i-C}_6\text{H}_{13}\text{-}, \text{C}_8\text{H}_{16}\text{-}, \text{i-C}_8\text{H}_{16}\text{-}, \text{NH}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-},$
 $\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_3\text{H}_6\text{-}, \text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_3\text{H}_6\text{-}, \text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{-CH-CH}_2\text{-O-}。$

[0022] 最后,疏水化活性物质可以选自理想通式 III 的烷基硅酸酯系列：



其中 R^4 彼此独立地表示氢原子或具有 1 — 6 个碳原子,优选具有 1 或 2 个碳原子的烷基,即甲基或乙基,和 o 为 0 — 50 (包括之间的所有数值),优选 1 — 10 的数。

[0023] 另外,可以使用上述通式 I、II 和 III 的疏水化活性物质的混合物。每种疏水化活性物质 I、II 和 III 彼此独立地可以占疏水化活性物质总量的 0 — 100% (包括之间的所有数值)。

[0024] 根据本发明的组合物包含一种或多种疏水性金属氧化物。在本发明的上下文中,金属氧化物可以是元素铝、硅和钛的氧化物、氢氧化物或水合氧化物。优选使用硅石,例如煅烧硅石、沉淀硅石、结晶硅石或沸石。根据本发明使用的疏水性金属氧化物特别为粉状固体;排除以液体形式例如作为溶胶例如硅溶胶使用。如果将所述金属氧化物用疏水化试剂处理,可以例如获得合适的疏水性金属氧化物。可以例如通过用疏水化试剂润湿(混合、捏合、研磨、浸渍、溢流)所述金属氧化物和随后例如在干燥炉中热后处理而进行处理。然而,也可以通过任选地在相对高温影响下和任选地以蒸气形式用疏水化试剂喷射金属氧化物进行处理。粉末的研磨和/或筛分分选也可以预先或随后进行。例如,可以使用烷基烷氧基硅烷,例如甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷—仅提及少数—;烷基烷氧基硅氧烷,例如丙基或辛基官能的甲氧基或乙氧基硅氧烷,如尤其由 EP 0 814 110、EP 1 205 481 和 EP 1 205 505 获知的那些;或者硅树脂、蜡或油作为疏水化试剂。在本发明的上下文中,以该方式处理的金属氧化物被称为经疏水化金属氧化物。

[0025] 根据本发明使用的疏水性金属氧化物的平均粒度有利地为 1 — 300 nm (包括之间的所有数值),优选 2 — 150 nm,特别优选 3 — 100 nm,非常特别优选 4 — 70 nm,特别为 5 — 50 nm。平均粒度可以例如借助于透射电子显微镜 (TEM) 测量。

[0026] 根据本发明使用的疏水性金属氧化物的比表面积有利地为 20 — 800 g/m² (包括之间的所有数值),优选 25 — 600 g/m²,特别优选 50 — 500 g/m²,非常特别优选 60 — 400 g/m²,特别为 70 — 300 g/m²。比表面积 (BET) 可以例如基于 DIN 66131 测量。

[0027] 根据本发明的组合物有利地具有 0.01 — 10 重量% (包括之间的所有数值) 的疏水性金属氧化物含量,优选 0.01 — 5 重量%,特别优选 0.05 — 4 重量%,特别为 0.1 — 2 重

量%,基于该组合物的总质量。

[0028] 根据本发明的组合物可以以本体、作为于有机溶剂中的溶液、作为含水乳液或者作为水溶液存在和使用。可有利地使用的配制剂具有 0.5 — 99.99 重量%(包括之间的所有数值),优选 5 — 99.95 重量%,特别优选 8 — 99.9 重量%,非常特别优选 10 — 75 重量%的疏水化活性物质或疏水化活性物质混合物含量,基于该组合物。

[0029] 根据本发明,特别地可以使用醇,例如甲醇、乙醇或异丙醇,极性非质子溶剂例如丙酮、DMSO 或 NMP,脂族或芳族溶剂例如正己烷、甲苯或二甲苯,或者矿物油例如石油溶剂油(Testbenzin)作为有机溶剂。

[0030] 因此,根据本发明的组合物可以有利地具有一定含量的选自以下系列的至少一种有机溶剂或稀释剂:沸点高于室温的脂族和芳族烃,优选 C_6 - C_{12} 烷烃、汽油、石油醚、柴油、煤油、甲苯、二甲苯,醇或多元醇,优选甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、戊醇、己醇、辛醇、壬醇、异壬醇、甘油,酮,优选丙酮,或者至少两种上述有机溶剂或稀释剂的混合物。

[0031] 如果根据本发明的组合物以含水乳液的形式存在,则其可以具有一定含量的至少一种乳化剂;其中乳化剂可以有利地选自以下系列:具有 C_8 - C_{18} -烷基的烷基硫酸盐,具有 1 — 40 个环氧乙烷(EO)和/或环氧丙烷(PO)单元和在疏水性基团中具有 C_8 - C_{18} -烷基的烷基和烷芳基醚硫酸盐,具有 C_8 - C_{18} -烷基的烷烃磺酸盐,具有 C_8 - C_{18} -烷基的烷芳基磺酸盐,磺基琥珀酸与具有 5 — 15 个碳原子的一元醇或烷基酚的半酯,在烷基、芳基、烷芳基或芳烷基中具有 8 — 20 个碳原子的羧酸的碱金属和铵盐,在有机基团中具有 8 — 20 个碳原子的烷基和烷芳基磷酸盐,具有 1 — 40 个 EO 单元和在烷基或烷芳基中具有 8 — 20 个碳原子的烷基醚或烷芳基醚磷酸盐,具有 8 — 40 个 EO 单元和在烷基或芳基中具有 C_8 - C_{20} 个碳原子的烷基聚乙二醇醚和烷芳基聚乙二醇醚,具有 8 — 40 个 EO 和/或 PO 单元的环氧乙烷/环氧丙烷(EO/PO)嵌段共聚物,具有 C_8 - C_{22} -烷基的烷基胺与环氧乙烷或环氧丙烷的加合物,具有线型或支化的饱和或不饱和 C_8 - C_{24} -烷基和具有 1 — 10 个己糖或戊糖单元的低聚糖苷基团的烷基聚糖苷,硅官能表面活性剂,或者这些乳化剂的混合物。

[0032] 在根据本发明的组合物中,乳化剂的含量优选为 0.01 — 5 重量%,特别优选 0.05 — 4 重量%(包括之间的所有数值),基于乳液的总重量。

[0033] 此外,根据本发明的组合物可以具有一定含量的至少一种选自以下系列的水解或缩合催化剂:元素周期表(PSE)的第 3 和第 4 主族以及 PSE 的 II、III、IV、V、VI、VII 和 VIIIA、VIIIb 和 VIIIc 副族的元素的络合化合物,例如卤化物、氧化物、氢氧化物、酰亚胺(Imide)、醇化物、氨化物(Amide)、硫醇盐、羧酸盐和/或这些取代基的组合,特别是钛酸酯或锆酸酯,例如正钛酸四正丁酯或正锆酸四正丙酯。另外,PSE 的第 1 和第 2 主族的氧化物、氢氧化物、磷酸氢盐、硫酸氢盐、硫化物、氢硫化物、碳酸盐或碳酸氢盐,和/或醇化物,优选甲醇钠或乙醇钠和/或氨基醇,优选 2-氨基乙醇或 2-(N,N-二甲基)氨基乙醇可以作为催化剂存在。另外,羧酸例如甲酸、乙酸或丙酸,和无机酸例如盐酸或磷酸,或者至少两种所述催化剂的混合物可以有利地用作水解或缩合催化剂。

[0034] 基于使用的疏水化活性物质的量,提及的水解或缩合催化剂可以有利地以 0.05 — 5 重量%(包括之间的所有数值),优选 0.1 — 2 重量%,非常特别优选 0.2 — 1.8 重量%的量使用。

[0035] 另外,根据本发明的组合物可以有利地具有一定含量的至少一种选自以下系列的

额外助剂：无机或有机酸、缓冲物质、杀真菌剂、杀菌剂、杀藻剂、杀微生物剂、有味物质、腐蚀抑制剂、防腐剂、流变助剂。

[0036] 另外，除了一种或多种所述的水解或缩合催化剂，也可以将一种或多种未经疏水化的金属氧化物作为另外的助剂加入根据本发明的组合物，结果是可以有利地实现甚至更耐磨的滚落效果。

[0037] 根据本发明的组合物可以在容器中用合适的混合装置通过各组分简单混合而混合。该混合可以例如通过使用混合管连续或者间歇进行。

[0038] 从技术观点出发，含水乳液的制备例如详细描述于 WO 06/081892 和 WO 06/081891 中。有利地，由至少一种疏水化活性物质和至少一种疏水性金属氧化物组成的根据本发明的组合物可以用作油相。上述文献因此以它们的整体作为本说明书的一部分。

[0039] 因此，可以有利地通过将所述组分相继计量添加到合适容器中并且通过混合使它们均匀而制备根据本发明的组合物。

[0040] 本发明因此涉及一种通过以下方式制备根据本发明的组合物的方法：其中将

- 至少一种疏水化活性物质，和
- 至少一种疏水性金属氧化物在混合装置中合并，和
- 将它们
- 任选地与至少一种水解或缩合催化剂，
- 任选的水，
- 任选的至少一种有机溶剂，
- 任选的至少一种乳化剂，和
- 任选的至少一种额外助剂间歇或连续地混合。

[0041] 本发明此外涉及可通过根据本发明的方法得到的无氟组合物。

[0042] 最后，本发明涉及根据本发明的无氟组合物或者通过根据本发明的方法制备的组合物的用途：用于使多孔矿物基材疏水化和用于在基材表面，特别是建筑材料例如混凝土、纤维水泥、陶土 (Ton)、粘土 (Lehm)、砖、大理石、石膏、基于石膏或含石膏的基材、石墨、砂石或灰砂砖上产生滚落效果，其中留在经处理的基材表面上的一个或多个水滴在 1 分钟内实际上不润湿表面，由此有利地没有留下可用肉眼检测到的润湿斑点。

[0043] 特别地，具有低亲核性的矿物基材，即通常具有低游离 OH 基含量的那些不能通过迄今常规的方式使之充分斥水。这类矿物基材例如为碳酸钙和碳酸镁或者基于碳酸钙或碳酸镁的基材，例如石灰石，或者硫酸钙或硫酸镁或者基于硫酸钙或硫酸镁的基材，例如石膏，并且通常用于建筑行业。令人惊奇地，根据本发明的组合物还特别有利地用于在这类基材或相应的材料、产品、制品或组件上产生疏水化性能和水滚落效果。

[0044] 因此另一个目的包括用根据本发明的组合物处理的产品，特别是基于混凝土、石膏、灰砂砖、石灰石的那些。

[0045] 参照以下实施例更详细说明本发明，但不限制本发明的主题。

实施例

[0046] 下面以重量 % 计的所有数据基于制备的配制剂的总质量。

[0047] 实施例 1

在室温下,最初将烷基三烷氧基硅烷(得自 Evonik Degussa GmbH 的 Protectosil® BHN)引入干净、干燥的玻璃容器,并且加入 0.5 重量%的疏水性硅石 AEROSIL® R 202(可从 Evonik Degussa GmbH 获得)。再将形成的混合物搅拌 5 分钟并且然后可以直接使用。

[0048] 实施例 2

在室温下最初将乙醇引入干净、干燥的玻璃容器,并且接连加入 20 重量%的烷基三烷氧基硅烷(得自 Evonik Degussa GmbH 的 Protectosil® BHN)、20%的乙基聚硅酸酯(Ethylpolysilicat)(得自 Evonik Degussa GmbH 的 Dynasytan A)、1.5 重量%的催化剂(得自 DuPont 的 Tyzor TnBT)和 0.5 重量%的疏水性硅石 AEROSIL® R 202(可从 Evonik Degussa GmbH 获得)。再将形成的混合物搅拌 5 分钟并且然后可以直接使用。

[0049] 实施例 3

在室温下,最初将 Shellsol D 60(可从 Shell Chemicals 获得)引入干净、干燥的玻璃容器并且接连加入 10 重量%的烷基硅氧烷(得自 Evonik Degussa GmbH 的 Protectosil® 266)和 1 重量%的疏水性硅石 AEROSIL® R 972(可从 Evonik Degussa GmbH 获得)。再将形成的混合物搅拌 5 分钟并且然后可以直接使用。

[0050] 实施例 4(对比例)

使用纯的烷基三烷氧基硅烷(得自 Evonik Degussa GmbH 的 Protectosil® BHN)。

[0051] 实施例 5(对比例)

在室温下,在干燥、干净的玻璃容器中使 0.5 重量%的疏水性硅石 AEROSIL® R 202(可从 Evonik Degussa GmbH 获得)悬浮于乙醇中。

[0052] 实施例 6(对比例)

类似于实施例 2,但不加入疏水性硅石 AEROSIL® R 202。

[0053] 实施例 7(对比例)

在室温下,最初将烷基硅氧烷(得自 Evonik Degussa GmbH 的 Protectosil® WS 600)的含水乳液引入干净、干燥的玻璃容器,并且加入 1 重量%的亲水性硅石 AEROSIL® 200(可从 Evonik Degussa GmbH 获得)。将形成的混合物再搅拌 5 分钟并且然后可以直接使用。

[0054] 实施例的评价

下表 1 列出了上述实施例的结果。为了该目的,在每一情形下通过浸渍板,将备用的溶液以所述的施加量施涂于具有尺寸 15 x 7.5 x 1cm 的混凝土板和灰砂砖板。为了测定滚落性能品质,将水滴放在顶上并且主要它们在 1 分钟接触时间后未被吸收,则测量所谓的接触角(接触角的测量根据 DIN EN 828 进行)。另外,在 10 分钟接触时间后擦去水滴并且评价余下的表面(斑点形成:0 = 液滴滚落,1 = 没有润湿,2 = 接触面半润湿,3 = 接触面全润湿,4 = 接触面黑色,液滴些微被吸收,5 = 接触面黑色,液滴被吸收至 50% 程度,6 = 接触面黑色,液滴全部吸收)。

[0055] 通过减少各混合物的吸水量表征疏水化性能。为了该目的,通过浸渍用所述的量处理尺寸为 15 x 7.5 cm 的混凝土、灰砂砖或石膏板。在 2 星期凝结时间后,将经处理的混凝土和灰砂砖板完全储存于水下 24 小时。然后测量重量增加。通过与未处理的立方体比较获得吸水量的减少。

[0056] 石膏试验样品(水/石膏值 = 0.5)根据 DIN EN 520 在水下储存 2 小时,并且然后测量以 % 计的重量增加。该标准对于最高等级设想重量增加 <5%。

[0057] 表 1

实施例 1 — 7 的结果

得自实施例的混合物	基材	施涂量 [g/m ²]	1 分钟后接触角 (静态)	10 分钟后斑点形成 (Henkel 试验)	吸水量的减少 [%]
1	混凝土	153	147°	0	92.5
1	灰砂砖	213.3	145°	*	96.2
2	石膏	210.3	145.5°	2	0.54***
3	混凝土	158	130°	1-2	87.0
4	混凝土	160	**	4	89
4	灰砂砖	220	**	3	90.5
5	混凝土	146	152°	*	24.2
6	石膏	250	111°	2-3	0.7%***
7	混凝土	237	76°	4	87.4%

*: 液滴从表面弹回, 不可能测试

**: 完全润湿, 不能测量

***: 石膏的吸水量类似于 EN 520 作为重量增加测量。未处理的石膏表现出 >20% 的

重量增加

n. b. : 未测量。

[0058] 结论

在混凝土和灰砂砖以及石膏上,根据本发明的组合物表现出优异的滚落性能和同时优异的疏水化效果(作为在水下储存时的吸水量减少或重量增加表示)。

[0059] 缺少根据本发明的组分之一的配制剂表现出吸水量的增加和/或更差的滚落性能。