



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102585232 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201110001005. 2

(22) 申请日 2011. 01. 05

(71) 申请人 中化蓝天集团有限公司

地址 310012 浙江省杭州市体育场路 487 号

申请人 浙江省化工研究院有限公司

(72) 发明人 邵均林 赵柯 田军昊 陈清

蒋云菊 吴建芬

(74) 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有

限公司 33100

代理人 刘晓春

(51) Int. Cl.

C08G 77/44 (2006. 01)

C08G 77/385 (2006. 01)

C09D 183/10 (2006. 01)

C04B 41/49 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 6 页

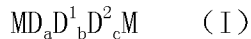
(54) 发明名称

一种含氟有机硅石材防污剂

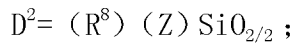
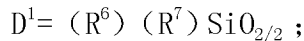
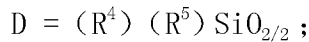
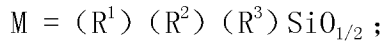
(57) 摘要

本发明提供了一种用于石材防污的含氟有机聚硅氧烷组合物,具有如下结构式: $MD_aD_b^1D_c^2M$, M、 D_a 、 D^1 、 D^2 、a、b 和 c 的定义见说明书。本发明还提供了含氟有机聚硅氧烷组合物的制备方法及其在石材防污中的应用。经制备的含氟有机聚硅氧烷组合物在用于石材防污时,与现有技术相比具有良好的表面水接触角、防墨水污染、渗透性和表面不变色性。

1. 一种用于石材防护的含氟有机聚硅氧烷化合物,其特征在于具有如下结构式(I):



其中:



其中:

R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地选自 $-OH$ 或 $C_{1\sim 4}$ 烷基;

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 各自独立地选自 $C_{1\sim 4}$ 烷基;

$R^7 = H$;

Z 是具有下式的含氟烷基团: $-CH_2CH_2R^9$, $R^9 = C_{1\sim 12}$ 全氟烷基;

a 、 b 和 c 为大于等于零的正数,且满足: $1 \leq a+b+c \leq 200$, 其中 $c > 0$, $b \geq 1$ 。

2. 按照权利要求 1 所述的用于石材防护的含氟有机聚硅氧烷化合物,其特征在于 R^1 、 R^2 、 R^3 为 $-OH$ 或 $C_{1\sim 2}$ 烷基, R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 为甲基, R^9 为 C_1 、 C_6 、 C_8 、 C_{10} 或 C_{12} 全氟烷基, a 为 $0 \sim 150$ 的正数, b 为 $1 \sim 30$ 的正数, c 为 $0 \sim 20$ 的正数。

3. 按照权利要求 2 所述的用于石材防护的含氟有机聚硅氧烷化合物,其特征在于 R^1 、 R^2 、 R^3 为甲基, R^9 为 C_6 、 C_8 或 C_{10} 全氟烷基, a 为 $20 \sim 120$ 的正数, b 为 $5 \sim 20$ 的正数, c 为 $1 \sim 15$ 的正数。

4. 按照权利要求 2 所述的用于石材防护的含氟有机聚硅氧烷化合物,其特征在于 a 为 $60 \sim 100$ 的正数, b 为 $8 \sim 15$ 的正数, c 为 $2 \sim 10$ 的正数。

5. 按照权利要求 1 所述的用于石材防护的含氟有机聚硅氧烷化合物的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 相应的全含氢硅油、二甲基环硅氧烷(DMC)、六甲基二硅氧烷和催化剂 1 按质量配比 $(1 \sim 10):(40 \sim 90):(1 \sim 10):(0.1 \sim 10)$ 加入反应器中,搅拌下加热至 $10 \sim 100^\circ C$, 反应 $1 \sim 12$ 小时,中和过滤得到含氢聚硅氧烷;

(2) 步骤(1)制得的含氢聚硅氧烷和相应全氟烯烃,按质量配比 $(60 \sim 90):(10 \sim 40)$ 加入反应器中,搅拌下加入催化剂 2,催化剂 2 有效用量为含氢聚硅氧烷量的 $0.1 \sim 100ppm$, 加热到 $70 \sim 120^\circ C$, 反应 $2 \sim 12$ 小时,制备得到含氟有机聚硅氧烷化合物。

6. 按照权利要求 5 所述的用于石材防护的含氟有机聚硅氧烷化合物的制备方法,其特征在于:

所述催化剂 1 为质子酸或强酸性离子交换树脂,所述质子酸选自浓硫酸、浓盐酸、全氟磺酸或浓磷酸;

所述催化剂 2 为铂催化剂,选自氯铂酸的醇溶液或铂络合物的醇、醚和芳烃溶液中的任何一种。

7. 按照权利要求 1 所述的用于石材防护的含氟有机聚硅氧烷化合物的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 相应的全含氢硅油和全氟烯烃按质量配比 $(40 \sim 60):(40 \sim 60)$ 加入反应器中,搅拌下加入催化剂 3,催化剂 3 有效用量为含氢聚硅氧烷量的 $0.1 \sim 100ppm$, 加热到 $70 \sim$

120℃, 反应 2 ~ 12 小时, 制备得到中间产物;

(2) 将步骤(1)制得的中间产物、甲基环硅氧烷(DMC)、六甲基二硅氧烷和催化剂 4 按质量配比(10 ~ 20):(50 ~ 90):(1 ~ 10):(0.1 ~ 10)加入反应器中, 搅拌下加热 10 ~ 100℃, 反应 1 ~ 12 小时, 中和过滤得到含氟有机聚硅氧烷化合物。

8. 按照权利要求 7 所述的用于石材防护的含氟有机聚硅氧烷化合物的制备方法, 其特征在于:

所述催化剂 3 为铂催化剂, 选自氯铂酸的醇溶液或铂络合物的醇、醚和芳烃溶液中的任何一种;

所述催化剂 4 为质子酸或强酸性离子交换树脂, 所述质子酸选自浓硫酸、浓盐酸、全氟磺酸或浓磷酸。

9. 一种按照权利要求 1 所述的含氟有机聚硅氧烷化合物在石材防护中的应用, 其特征在于用烃类或芳烃类溶剂稀释至质量浓度为 3% ~ 12% 后使用。

10. 一种按照权利要求 1 所述的含氟有机聚硅氧烷化合物在石材防护中的应用, 其特征在于:

当用于花岗岩和人造石时, 所述含氟有机聚硅氧烷化合物稀释浓度为 4%;

当用于大理石时, 所述含氟有机聚硅氧烷化合物稀释浓度为 8%。

一种含氟有机硅石材防污剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含氟有机聚硅氧烷组合物,更具体地,涉及在人造石材、天然石材和石质文物表面防护的含氟有机聚硅氧烷组合物。

背景技术

[0002] 石材作为一种建筑装饰材料具有色彩亮丽美观,牢固耐用,材料易得等特点。因此,从古代的石窟、石桥、石塔到现代的各种装饰及各种岩画、雕像、壁刻和纪念碑等都广泛而普遍使用石材。然而,石材的病变污染却是一个不容回避的问题,一项对用石材做外墙装饰的建筑物的调查发现,建筑物投入使用后,一般只有三个月至一年半的时间,80%以上的建筑物具有不同程度的石材病变。可见机械加工之后对石材表面进行防护剂处理显得十分重要。

[0003] 石材防护剂的发展大致经历了无机、石蜡、环氧、丙烯酸、有机硅五个阶段。有机硅材料在石材上的保护是由有机硅材料和石材无机材料之间的化学关系所决定的,因为二者之间的化学反应较易进行。经有机硅材料处理后的石材制品,在特定的条件下,石材表面的硅醇基团与有机硅分子基团发生缩合脱水反应,使有机硅分子键连接在石材制品表面并紧密地结合在一起,形成有机硅氧烷憎水膜,憎水膜呈定向的排列结构。由于烷基是憎水基团,所以这种定向排列的有机硅分子键就具有较强的憎水性,阻止了毛细孔对于水的毛细作用,进而阻止水份的进入,而不堵塞毛细空隙,但同时水汽在硅氧烷憎水膜区内仍能自由渗透,从而保证了石材的透气性。其次 Si-O 键的键能很高,为 422.5kJ/mol,而 C-C 键的键能只有 344.4kJ/mol,所以 Si-O 键的键能较高,热稳定性好。因此有机硅憎水基团与硅原子或氧原子之间的键不会轻易断裂,这种结构相当牢固的有机硅分子键具有抵抗一般紫外线光照的破坏,此外还具有较好的保色性、稳定性。

[0004] 有机硅石材防护剂按照不同的分类方法,可以分为:表面成膜型和渗透固结型;无机表面防护剂和有机表面防护剂;半永久性防护和永久性防护;水溶型和溶剂型等。

[0005] 表面成膜型有机硅石材防护剂的防护原理是把有机硅树脂涂覆在预先处理的石材表面,形成一层光亮如镜的保护膜,与空气中的 H₂O、O₂、CO₂ 等隔离开来。日本专利 JP60186468 和 JP61270276 报道了相关的防护剂。此种石材防护剂的缺点是一旦膜破损,难以修复,造成更严重的腐蚀,同时表面成膜影响外观。

[0006] 渗透固结型有机硅石材防护剂的防护原理是通过石材表面渗透到石材内部 5~15mm 左右(甚至可达 50mm),与石材成份中的 SiO₂ 反应固定在石材内,形成疏水性的保护层。美国专利 US4478911 公开了对多孔石材的表面处理使用一种含烷氧基硅烷、水、有机溶剂和聚合催化剂的单相液体混合物,使其通过渗透进入石材微孔隙内聚合,提高了石材的整体机械强度,又耐腐蚀。此种石材防护剂虽然防水,但防油、防污性差。

[0007] 因此,非常有必要开发一种新型的有机硅石材防护剂,能够克服上述表面成膜型有机硅石材防护剂和渗透固结型有机硅石材防护剂的缺点,具有卓越的防水、防油、耐污、耐老化等性能。

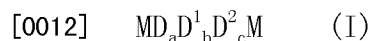
发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种用于石材防护的含氟有机聚硅氧烷化合物,具有卓越的防水、防油、耐污、耐老化等性能。

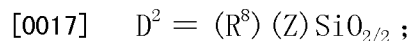
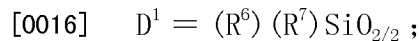
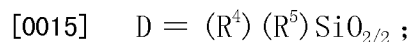
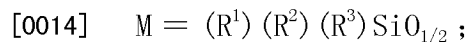
[0009] 本申请中所用的化学计量下标的正数值是指分子物类,化学计量下标的非正数值是指分子量平均基础上的、数均基础上的、重均基础上的或摩尔分数基础上的分子物类混合物。在本发明的化合物的混合物的情形下,相比于纯化合物而言,混合物的化学计量下标将具有这些下标的平均值,平均下标值可以为正数或非正数。

[0010] 为达到发明目的本发明采用的技术方案是:

[0011] 一种用于石材防护的含氟有机聚硅氧烷化合物,其特征在于具有如下结构式(I):



[0013] 其中:



[0018] 其中:

[0019] R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地选自 $-\text{OH}$ 或 $\text{C}_{1\sim 4}$ 烷基;

[0020] R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 各自独立地选自 $\text{C}_{1\sim 4}$ 烷基;

[0021] $\text{R}^7 = \text{H}$;

[0022] Z 是具有下式的含氟烃基团: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^9$, $\text{R}^9 = \text{C}_{1\sim 12}$ 全氟烷基;

[0023] a 、 b 和 c 为大于等于零的正数,且满足: $1 \leq a+b+c \leq 200$, 其中 $c > 0$, $b \geq 1$ 。

[0024] 在上述结构式(I)表示的含氟有机聚硅氧烷化合物中,作为优选的实施方式, R^1 、 R^2 、 R^3 优选为 $-\text{OH}$ 或 $\text{C}_{1\sim 2}$ 烷基,进一步优选为甲基; R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 优选为甲基; R^9 优选为 C_1 、 C_6 、 C_8 、 C_{10} 或 C_{12} 全氟烷基,进一步优选为 C_6 、 C_8 或 C_{10} 全氟烷基; a 优选为 $0 \sim 150$ 的正数,进一步优选为 $20 \sim 120$ 的正数,尤其优选为 $60 \sim 100$ 的正数; b 优选为 $1 \sim 30$ 的正数,进一步优选为 $5 \sim 20$ 的正数,尤其优选为 $8 \sim 15$ 的正数; c 优选为 $0 \sim 20$ 的正数,进一步优选为 $1 \sim 15$ 的正数,尤其优选为 $2 \sim 10$ 的正数。

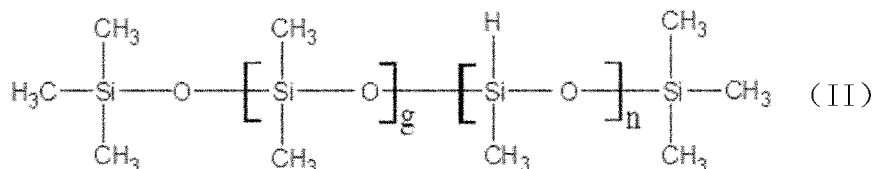
[0025] 本发明所述的结构式(I)表示的含氟有机聚硅氧烷化合物有两种制备方法:

[0026] 方法一:

[0027] 步骤(1):

[0028] 用相应的全含氢硅油、二甲基环硅氧烷(DMC)、六甲基二硅氧烷和催化剂1按质量配比(1~10):(40~90):(1~10):(0.1~10)加入反应器中,搅拌下加热至 $10 \sim 100^\circ\text{C}$,反应1~12小时,中和过滤得到下式(II)表示的含氢聚硅氧烷。

[0029]



[0030] 其中 :g 和 n 为正数且满足以下关系 : $1 \leq g+n \leq 200$, 其中 $n \geq 1$ 。

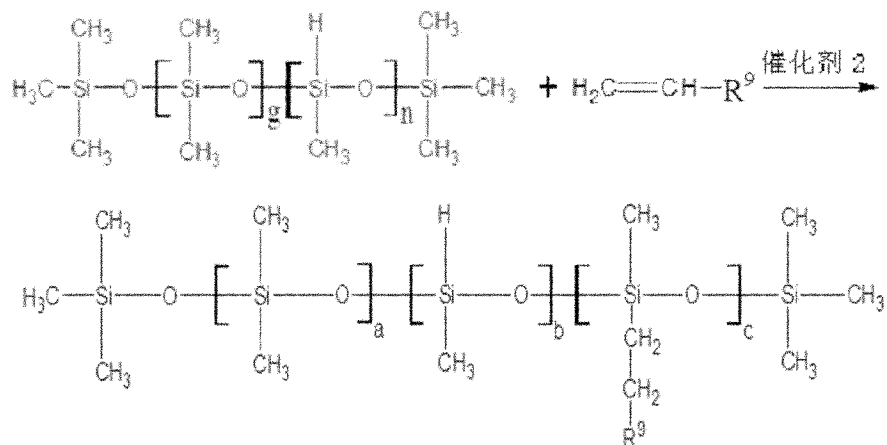
[0031] 上述催化剂 1 是质子酸或强酸性离子交换树脂, 所述质子酸优选自浓硫酸、浓盐酸、全氟磺酸或浓磷酸。

[0032] 步骤 (2) :

[0033] 将步骤 (1) 制得的式 (II) 表示的含氢聚硅氧烷和相应全氟烯烃, 通过常用的硅氢加成方法, 按质量配比 (60 ~ 90) : (10 ~ 40) 加入反应器中, 搅拌下加入催化剂 2, 有效用量为含氢聚硅氧烷量的 0.1 ~ 100ppm, 加热到 70 ~ 120°C, 反应 2 ~ 12 小时, 制备得到本发明所述的结构式 (I) 表示的含氟有机聚硅氧烷化合物。

[0034] 反应方程式如下 :

[0035]



[0036] 上述催化剂 2 是铂催化剂, 优选自氯铂酸的醇溶液或铂络合物的醇、醚和芳烃溶液中的任何一种。

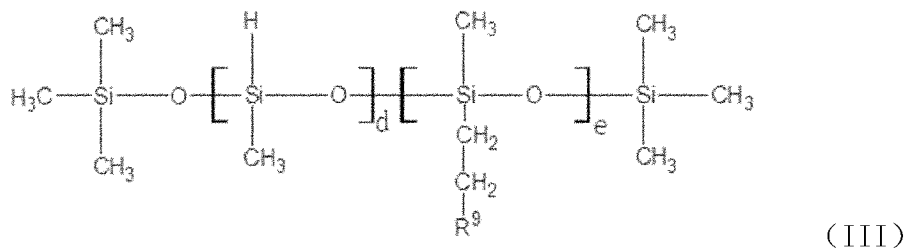
[0037] 催化剂 2 的有效用量是指按铂含量计的用量。

[0038] 方法二 :

[0039] 步骤 (1) :

[0040] 相应的全含氢硅油和全氟烯烃按质量配比 (40 ~ 60) : (40 ~ 60) 加入反应器中, 搅拌下加入催化剂 3, 有效用量为含氢聚硅氧烷量的 0.1 ~ 100ppm, 加热到 70 ~ 120°C, 反应 2 ~ 12 小时, 制备得到下式 (III) 表示的组合物。

[0041]



[0042] 上述的催化剂 3 是铂催化剂, 优选自氯铂酸的醇溶液或铂络合物的醇、醚和芳烃溶液中的任何一种。

[0043] 所述的催化剂 3 有效用量是指按铂含量计的用量。

[0044] 步骤 (2) :

[0045] 将步骤 (1) 制得的式 (II) 表示的化合物、二甲基环硅氧烷 (DMC)、六甲基二硅氧烷和催化剂 4 按质量配比 (10 ~ 20) : (50 ~ 90) : (1 ~ 10) : (0.1 ~ 10) 加入反应器中, 搅拌下加热 10 ~ 100°C, 反应 1 ~ 12 小时, 中和过滤得到本发明所述的结构式 (I) 表示的含氟有机聚硅氧烷化合物。

[0046] 所述的催化剂 4 是质子酸或强酸性离子交换树脂, 所述质子酸优选自浓硫酸、浓盐酸、全氟磺酸或浓磷酸。

[0047] 本发明结果用凝胶渗透色谱仪测定产物的平均分子量, 核磁共振光谱 (氢谱) 测定分子中的 Si-H 上的 H 含量, 从而推出 b; 核磁共振光谱 (氟谱) 测定分子中 F 的含量, 再推出 c; 核磁共振光谱 (氢谱) 测定分子中 Si-CH₃ 上的 CH₃ 含量, 最后得出 a。

具体实施方式

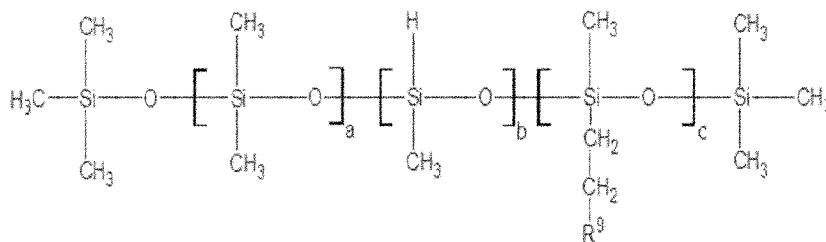
[0048] 下面结合具体实施例来对本发明进行进一步说明, 但并不将本发明局限于这些具体实施方式。本领域技术人员应该认识到, 本发明涵盖了权利要求书范围内所可能包括的所有备选方案、改进方案和等效方案。

[0049] 实施例 1 含氟有机聚硅氧烷化合物的合成

[0050] 将 75 克全含氢硅油, 500 克二甲基环硅氧烷 (DMC)、8 克六甲基二硅氧烷和 5 克浓盐酸加入到 1000ML 的三口烧瓶里, 搅拌加热到 50 ~ 70°C, 反应 4 小时, 中和过滤得到 558 克含氢聚硅氧烷。

[0051] 将上述制得的中间产物 350 克和 45 克全氟辛基乙烯加入 500ML 三口烧瓶中, 搅拌下加入 0.5 克乙烯基铂络合物 (铂含量 1%) 的乙醇溶液, 加热到 80 ~ 100°C, 反应 7 小时, 得到 391 克目标产物。

[0052]



[0053] 其中 :R₉ = -(CF₂)₇CF₃,

[0054] 经分析测试后得出 :a = 79.3, b = 12.7, c = 1.97。

[0055] 实施例 2 含氟有机聚硅氧烷化合物的合成

[0056] 将 96 克全含氢硅油, 468 克二甲基环硅氧烷 (DMC)、9.1 克六甲基二硅氧烷和 0.6 克三氟甲磺酸加入到 1000ML 的三口烧瓶里, 搅拌加热到 70 ~ 90°C, 反应 3 小时, 中和过滤得到 568 克含氢聚硅氧烷。

[0057] 将上述制得的中间产物 286.5 克和 84.5 克全氟辛基乙烯加入 500ML 三口烧瓶中, 搅拌下加入 0.4 克乙烯基铂络合物 (铂含量 1%) 的乙醇溶液, 加热到 90 ~ 110°C, 反应 8 小时, 得到 365 克目标产物。

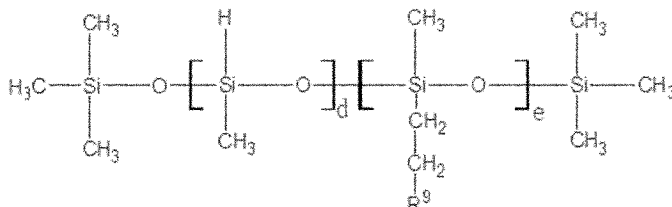
[0058] 经分析, (以下测试方法同实施例 1) 其中 :R₉ = -(CF₂)₇CF₃, a = 67.1, b = 13, c

= 4.02。

[0059] 实施例 3 含氟有机聚硅氧烷化合物的合成

[0060] 将 75 克全含氢硅油和 60 克全氟己基乙烯加入到 250ML 三口反应器中, 搅拌下加入 0.3 克乙烯基铂络合物 (铂含量 1%) 的丙醇溶液, 加热到 90 ~ 120°C, 反应 10 小时, 制备得到 131 克下式组合物:

[0061]



[0062] 经分析, 其中: $R_9 = -(CF_2)_5CF_3$, $d = 34.3$, $e = 5.7$ 。

[0063] 将上述制得的 90 克组合物、340 克二甲基环硅氧烷 (DMC)、6 克六甲基二硅氧烷和 4 克浓硫酸加入反应器中, 搅拌下加热 50 ~ 70°C, 反应 8 小时, 中和过滤得到本发明所述的目标产物 425 克。

[0064] 经分析, 其中: $R_9 = -(CF_2)_5CF_3$, $a = 80.9$, $b = 12.6$, $c = 2.04$ 。

[0065] 实施例 4 含氟有机聚硅氧烷化合物的合成

[0066] 将 93.7 克全含氢硅油, 540.6 克二甲基环硅氧烷 (DMC)、7.7 克六甲基二硅氧烷和 10 克浓磷酸加入到 1000ML 的三口烧瓶里, 搅拌加热到 70 ~ 90°C, 反应 5 小时, 中和过滤得到 631 克含氢聚硅氧烷。

[0067] 将上述制得的中间产物 256.8 克和 52.5 克全氟己基乙烯加入 500ML 三口烧瓶中, 搅拌下加入 0.4 克乙烯基铂络合物 (铂含量 1%) 的乙醇溶液, 加热到 80 ~ 100°C, 反应 7 小时, 得到 305 克目标产物。

[0068] 经分析, 其中: $R_9 = -(CF_2)_5CF_3$, $a = 86.1$, $b = 13.9$, $c = 4.47$ 。

[0069] 实施例 5 含氟有机聚硅氧烷化合物的合成

[0070] 将 55 克全含氢硅油, 350 克二甲基环硅氧烷 (DMC)、7 克六甲基二硅氧烷和 35 克强酸性离子交换树脂加入到 500ML 的三口烧瓶里, 搅拌加热到 70 ~ 90°C, 反应 6 小时, 过滤得到 401 克含氢聚硅氧烷。

[0071] 将上述制得的中间产物 309 克和 52.5 克全氟癸基乙烯加入 500ML 三口烧瓶中, 搅拌下加入 0.4 克乙烯基铂络合物 (铂含量 1%) 的乙醇溶液, 加热到 80 ~ 100°C, 反应 8 小时, 得到 355 克目标产物。

[0072] 经分析, 其中: $R_9 = -(CF_2)_9CF_3$, $a = 88.9$, $b = 12.1$, $c = 1.97$ 。

[0073] 将实施例 1 ~ 5 中得到的目标产物用烃类或芳烃类溶剂稀释, 然后进行应用试验。同时进行对比试验。

[0074] 稀释程度根据石材的密度而定, 一般稀释到质量浓度为 3% - 12%。对花岗岩和人造石用稀释到浓度为 4% 的物料来涂覆石材表面, 而对大理石, 则用浓度为 8% 的物料来涂覆石材表面, 涂覆次数可根据渗透程度而定。测试试样都涂覆二次。涂覆后放置一个星期, 然后对石材表面进行测试。

[0075] 水接触角用 OCA 视频光学接触角测定仪测试。用 0.3ml 水, 滴在试样上测试接触角。渗透性用 Quanta200 型扫描电子显微镜测试, 先对涂覆后的石材试样进行切割, 后再对

剖面进行渗透性测试。防污性用 214 型碳素墨水滴在石材表面,待墨水干燥一天后,用清水洗涤,再用显微镜观察。

[0076] 应用试验结果如下表 1 :

[0077] 表 1 应用试验结果表

[0078]

分子式结构式	表面水接触角	防墨水污染	渗透性 mm	表面变色性
对比样 (不含氟)	90°	差	< 1	无变化
实施例 1	108°	好	1.7	无变化
实施例 2	120°	很好	1.8	基本无变化
实施例 3	105°	较好	1.8	无变化
实施例 4	115°	很好	1.6	基本无变化
实施例 5	111°	好	1.3	基本无变化

[0079] 上述对比试验中 :

[0080] (1) 对比样为有机硅的含氢甲基硅油,粘度为 (25℃)200mPaS ;

[0081] (2) 石材试条为汉白玉大理石 ;

[0082] (3) 溶剂选用 D80,稀释浓度为含氟产物 8%质量百分比。

[0083] 从表中数据可以证明,本发明的所述的石材防护剂对石材有很好的防护效果,对花岗岩和人造石都有相同的效果,是一种很好的石材防护剂。