

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 175/04 (2006.01)

C04B 41/48 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780009031.1

[43] 公开日 2009年4月1日

[11] 公开号 CN 101400751A

[22] 申请日 2007.3.2

[21] 申请号 200780009031.1

[30] 优先权

[32] 2006.3.15 [33] EP [31] 06111181.1

[86] 国际申请 PCT/EP2007/051987 2007.3.2

[87] 国际公布 WO2007/104659 德 2007.9.20

[85] 进入国家阶段日期 2008.9.12

[71] 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 J·罗泽 A·艾森哈特

H·U·施密特

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书2页 说明书6页

[54] 发明名称

处理矿物表面的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种处理矿物表面的方法，该方法包括以下步骤：a) 处理矿物表面以除去污垢，和 b) 用塑性材料涂布表面。所述方法的特征在于使用透明的致密的疏水性聚氨酯作为步骤 b) 中的塑性材料，所述疏水性聚氨酯是通过使 i) 多异氰酸酯与 ii) 具有至少两个能与异氰酸酯基团反应的氢原子的化合物反应制备的。

1. 一种处理矿物表面的方法，该方法包括以下步骤：

a) 处理矿物表面以除去污垢，和

b) 用塑性材料涂布表面，

其中包括使用透明的致密的疏水性聚氨酯作为步骤 b) 中的塑性材料，所述疏水性聚氨酯是通过使 i) 多异氰酸酯与 ii) 具有至少两个能与异氰酸酯基团反应的氢原子的化合物反应制备的。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中至少一种脂族多异氰酸酯用作多异氰酸酯 i)。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中步骤 a) 通过喷砂进行。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中步骤 a) 通过喷水进行。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中在步骤 b) 中所用的聚氨酯是在没有使用含硅原子的有机化合物的情况下制备的。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中在步骤 b) 中所用的聚氨酯是通过在聚氨酯体系的至少一种起始组分中使用羟基官能的脂肪族化学组分而制备的。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中在步骤 b) 中所用的聚氨酯是通过使用羟基官能的脂肪族化学组分作为聚氨酯体系的组分 ii) 而制备的。

8. 根据权利要求 1 的方法，其中在步骤 b) 中所用的聚氨酯是通过在聚氨酯体系的多元醇组分中使用基于所有具有至少两个能与异氰酸酯基团反应的氢原子的化合物的总重量计从 >0 重量% 到 100 重量% 的羟基官能的脂肪族化学组分而制备的。

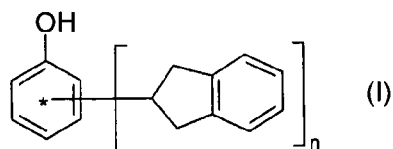
9. 根据权利要求 1 的方法，其中在步骤 b) 中所用的聚氨酯是通过在聚氨酯体系的多元醇组分中使用基于所有具有至少两个能与异氰酸酯基团反应的氢原子的化合物的总重量计从 >75 重量% 到 100 重量% 的羟基官能的脂肪族化学组分而制备的。

10. 根据权利要求 1 的方法，其中在步骤 b) 中所用的聚氨酯是通过使

用具有苯酚端基的苯酚改性芳烃树脂而制备的。

11. 根据权利要求 1 的方法，其中具有苯酚端基的苯酚改性芳烃树脂是苯酚改性的茚-苯并呋喃树脂。

12. 根据权利要求 1 的方法，其中具有苯酚端基的苯酚改性芳烃树脂是通式 (I) 的苯酚改性茚-苯并呋喃树脂：



其中  $n$  是 2-28。

13. 根据权利要求 1 的方法，其中聚氨酯的液体起始组分是通过喷涂、辊涂或展涂而涂到矿物表面上的，这些组分在所述表面上固化成最终的聚氨酯。

## 处理矿物表面的方法

本发明涉及一种处理矿物表面的方法，特别是处理建筑结构的方法。

建筑结构的外壁随着时间而发生老化。由于环境以及由于损害例如涂画的影响，建筑的外观随着时间的迁移变差。因此，在壁面清洁、纪念碑的护理和天然石材的恢复的领域中，经常必须除去在敏感基材上的污垢。在大面积的情况下，这通常通过喷水吹洗来处理，但优选通过喷砂来处理。

为了防止表面再次快速受到污损，它们可以在喷砂之后密封。已经知道各种方法来保护石头的表面。

例如，DE 199 42 243 公开了一种聚氨酯树脂水分散体，其含有用于密封石材的粘合促进剂。粘合促进剂的目的是改进对光滑表面的粘合作用。从所述分散体形成的涂层是“可呼吸的”，但是防水的。

DE 101 24 499 描述了一种基于硅树脂的涂料，此涂料含有一部分用于表面的粉碎石材。因为硅树脂具有强的固有颜色，所以对于石材的目的是使表面石材具有光学特性。

DE 39 39 566 描述了石头保护材料，其含有烷氧基硅烷封端的聚氨酯。石材防护材料的目的是不仅赋予石材以疏水性，而且赋予石材以亲水性。

DE 197 06 904 描述了一种用于矿物基材的浸渍材料，该材料是基于含有异氰酸酯基团的化合物。浸渍材料的目的是防止石材变成疏水性的。浸渍组合物还应当能用于含盐的石材。

EP 689 908 描述了一种氟化聚氨酯的水分散体，其目的是防止石材和水泥受到环境影响。

EP 1 170 271 描述了一种固化天然石块的方法。该方法包括在真空下用塑性材料浸渍石块。目的是提高石块的强度。但是，此方法是昂贵和不方便的，完全不适合用于更新建筑物。

US 4,810,533 描述了处理已经受环境影响而损害的多孔表面的方法。该方法包括先用溶剂处理表面以除去有机污垢。然后用沙子对表面进行喷砂，然后用水处理，从而除去疏松的颗粒。随后，用有机溶剂除去水，并用布清洁表面。最后，将湿固化性聚氨酯涂在清洁后的表面上。聚氨酯可以用刷子、喷嘴或特定辊子涂布。此方法是费力且耗时的。

本发明的目的是发现一种处理矿物表面的简单方法，该方法允许清除损害和污垢，并且能长期防止表面受环境的影响，目的是聚氨酯应当使用常规和可得的原料制备。

此目的如下实现：先通过喷水或特别通过喷砂除去表面上的污垢，然后在表面上施用脂族疏水性聚氨酯。

本发明因此提供了一种处理矿物表面的方法，该方法包括以下步骤：

- a) 处理矿物表面以除去污垢，和
- b) 用塑性材料涂布表面，

其中包括使用透明的致密的以脂族多异氰酸酯为基础的疏水性聚氨酯作为步骤 b) 中的塑性材料。

在步骤 a) 中，如上所述，从矿物表面清除污垢。这可以通过常规公知的方法完成。已经证明喷水和喷砂是特别有效的。

在喷水的情况下，使用水在高应力下的动能来清洁。从高压窄喷嘴喷出的水（最高 300MPa）打击表面，由此导致从表面除去污垢。

甚至更有效的并且特别优选的是喷砂。喷砂表示通过不同种类颗粒的作用来清洁表面，或将在压缩空气或离心力作用下加速的喷砂剂喷到要清洁的目标上。这可以在各种实施方案中通过旋转喷砂或压缩空气喷砂来进行。在旋转喷砂的情况下，喷砂剂通过在静态装置中的轮子旋转而喷射。压缩空气喷砂可以在静态或动态基础上操作。喷砂剂用压缩空气加速，由此以较高的速度打击所喷射的基材。

在一个优选的实施方案中，直径为 0.5-1.5mm 的石英砂被喷到要清洁的表面上，这在压缩空气鼓风机的帮助下进行（0.7MPa）。

为了实现对表面的长期改进，在步骤 b) 中将疏水性脂族聚氨酯涂布

到表面上。这种涂布可以按照常规方式进行，优选通过喷涂进行。聚氨酯涂层的厚度优选是 0.5mm 至 1cm，特别是 0.5-3mm。

在步骤 a) 和 b) 之间，表面可以被清洁。在这方面，可以通过以下方式除去附着在表面上的疏松颗粒：例如通过机械方式，通过刷的方式，通过压缩空气，或通过水进行。

聚氨酯优选是致密和透明的，从而防止对表面的光学性质造成损害，特别是在建筑物正面的情况下。出于相同的原因，使用脂族聚氨酯，它们是基于脂族多异氰酸酯的聚氨酯，这是因为这些聚氨酯与基于芳族多异氰酸酯的聚氨酯相比，不会随着时间而发生黄变。

下面讨论根据本发明使用的疏水性聚氨酯的细节。

疏水性聚氨酯的合成组分一般是具有自由异氰酸酯基团的化合物以及具有能与异氰酸酯基团发生反应的基团的化合物。能与异氰酸酯基团发生反应的基团一般是羟基和氨基。羟基是优选的，因为氨基的反应活性很高，所以必须快速对反应混合物进行加工。通过这些合成组分的反应所形成的产物一般在下面称为聚氨酯。

在施用合成组分以制备疏水性聚氨酯的过程中，未固定的道路或路床石材的顶层不是必须处于干态。惊奇的是，即使当有湿石头时，在聚氨酯和石头之间也获得了有效的粘合。疏水性聚氨酯甚至能在水中固化，这是因为即使在未固定的道路上的水坑也不会显著损害聚氨酯的输送。

所用的多异氰酸酯是所述的脂族多异氰酸酯。优选的代表性例子是六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)。因为脂族多异氰酸酯的高挥发性，所以它们主要以它们的反应产物的形式使用，特别是作为缩二脲、脲基甲酸酯或异氰脲酸酯使用。

具有至少两个能与异氰酸酯基团反应的氢原子的化合物一般是多官能醇，称为多元醇，或不太优选的是多官能胺。

所用聚氨酯的疏水性可以特别通过向聚氨酯体系的至少一种起始组分、优选向多元醇组分中加入羟基官能的脂肪族化学组分来达到。

这些是已知能使用的一系列羟基官能的脂肪族化学组分。例子是蓖麻

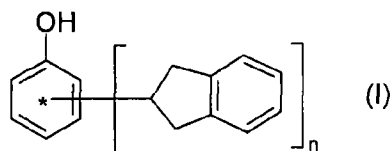
油；羟基改性的油，例如葡萄子油、黑孜然芹油、南瓜子油、琉璃苣子油、豆油、麦芽油、菜子油、向日葵油、花生油、杏仁壳油、乳香黄连木油、杏仁油、橄榄油、澳洲坚果油、鳄梨油、沙棘油、芝麻油、榛壳油、月见草油、野玫瑰油、大麻油、蓟油、胡桃木油；羟基改性的以下述酸为基础的脂肪酯：肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、11-十八碳烯酸、岩芹酸、顺-9-二十碳烯酸、芥酸、神经酸、亚油酸、亚麻酸、十八碳三烯酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、4,7,11-二十二碳三烯-18-炔酸和二十二碳六烯酸。优选使用蓖麻油和其与氧化烯或酮-甲醛树脂的反应产物。最后提到的化合物是例如以商品名 Desmophen®1150 由 Bayer AG 销售。

另一类优选使用的脂肪族化学多元醇可以通过环氧化脂肪酯与醇进行开环反应并在合适时随后进一步进行酯交换反应而获得。向油和脂肪中引入羟基是主要通过将这些产物中存在的烯属双键环氧化、然后将所得的环氧基与一元醇或多元醇反应来完成的。这由环氧化物环产生了羟基，或在多官能醇的情况下产生了具有高羟基数目的结构。因为油和脂肪一般是甘油酯，所以平行的酯交换反应也与上述反应同时发生。以此方式获得的化合物优选具有 500-1500g/mol 的分子量。这种产物例如由 Henkel 销售。

脂肪族化学多元醇的用量优选是从 >0 重量% 到 100 重量%，特别是从 75 重量% 到 100 重量%，在各种情况下基于所有具有至少两个能与异氰酸酯基团反应的氢原子的化合物的总重量计。

在本发明方法的一个特别优选的实施方案中，所用的致密聚氨酯是通过使多异氰酸酯与具有至少两个能与异氰酸酯基团反应的氢原子的化合物反应制备的，其特征在于所述具有至少两个活泼氢原子的化合物含有至少一种脂肪族化学多元醇和至少一种苯酚改性的芳烃树脂，特别是茛-苯并咪喃树脂。这些聚氨酯以及它们的合成组分具有足够高的疏水性，使得它们能原则上即使在水下也能固化。

所用的具有苯酚端基的那些苯酚改性芳烃树脂优选是苯酚改性的茛-苯并咪喃树脂，更优选芳烃树脂的工业混合物，特别是包含通式 (I) 化合物作为主要组分的那些：



其中  $n$  是 2-28。这种产物是可从商业获得的，例如以商品名 NOVARES® 由 Rütgers VFT AG 销售。

苯酚改性的芳烃树脂、特别是苯酚改性的茛-苯并呋喃树脂一般具有 0.5-5.0 重量%的羟基含量。

脂肪族化学多元醇与苯酚改性的芳烃树脂（特别是苯酚改性的茛-苯并呋喃树脂）之间的重量比优选是 100: 1 到 100: 50。

与所述化合物一起，也可以使用其它具有至少两个活泼氢原子的化合物。考虑到高的耐水解性，优选使用聚醚醇。这些醇是通过常规公知的方法制备的，一般使氧化烯与 H-官能起始物质进行加成反应。所用的聚醚醇优选具有至少 3 的官能度，羟值是至少 400mgKOH/g，优选至少 600 mgKOH/g，特别是 400-1000 mgKOH/g。它们通常通过使至少三官能起始物质与氧化烯反应制备。可以使用的起始物质包括优选在分子中具有至少 3 个羟基的醇，例如甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇和蔗糖。所用的氧化烯优选是氧化丙烯。

反应混合物可以与其它常规组分混合，例如催化剂和常规助剂和添加剂。反应混合物应当特别与干燥剂例如沸石混合，从而防止在组分中聚集水，进而防止聚氨酯发泡。将这些物质优选加入具有至少两个能与异氰酸酯基团反应的氢原子的化合物中。此混合物一般在本领域中称为多元醇组分。为了改进复合材料的长期稳定性，有利的是加入 UV 稳定剂。

所用的聚氨酯可以原则上在不存在催化剂的情况下制备。为了改进固化，可以使用催化剂。选择的或优选的催化剂应当是具有尽可能长的反应时间的那些。这表示反应混合物能长期保持为液体。原则上，可以在完全没有催化剂的情况下操作。

本发明使用的聚氨酯优选不含含硅原子的有机化合物。但是，为了实现有利的流变性能，例如触变性，或为了实现固化聚氨酯在弯曲表面上的

较高膜厚度，可以使用无机的硅化合物，特别是热解法二氧化硅。用量优选是从>0重量份到5重量份。

多异氰酸酯与具有至少两个能与异氰酸酯基团反应的氢原子的化合物的组合应当按照使得异氰酸酯基团的化学计算过量优选为至少5%、特别是5-60%的比率进行。

优选使用的疏水性聚氨酯具有特别优良的加工性能。因此，这些聚氨酯显示出在矿物表面上的有效粘合。尽管存在水，但是聚氨酯的固化实际上致密地进行。致密的聚氨酯即使在薄层的情况下也显示完全致密的固化。

因此，优选使用的聚氨酯特别适合用于保护矿物表面。在矿物表面和聚氨酯之间形成的复合材料具有高强度。此外，特别当使用疏水性很高的聚氨酯时，基本上没有聚氨酯的水解降解，因此通过本发明方法处理的矿物表面具有很长的耐久性。

为了实施本发明方法，多异氰酸酯优选与具有至少两个活泼氢原子的化合物混合，并将此混合物涂到表面上，在这里固化成最终的聚氨酯。涂布可以例如通过展涂、辊涂或喷涂进行，特别通过喷涂进行。

本发明的方法实现了对矿物表面的简单持久的保护作用。此方法可以特别用于建筑物外壁的更新，特别是建筑物正面的更新。由于聚氨酯的疏水性涂饰，所以它们能长期保护表面免受风化的影响。所以，即使起霜也难以引起涂层的任何损害。涂层具有比常规体系更长的寿命，所以正面的清洁可以在较长的时间间隔进行，所述正面的清洁是昂贵且不方便的，而且特别在喷砂的情况下也损害正面。

因为涂层是对颜色稳定的，所以不会损害建筑物的外观。