[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1088561A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93118737.0

[51]Int.Cl[5]

[43]公开日 1994 年 6 月 29 日

C04B 41／64

[22]申请日 93.10.22

[30]优先权

[32]92.12.16[33]DE[31]P4242445.3

[71]申请人 瓦克化学有限公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72]发明人 汉斯·麦益尔 威廉·坎默鲍尔

英格堡·康尼格-卢默

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

B05D 1／00 B05D 5／00

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 用于浸渍矿物质建筑材料的组合物

[57]摘要

用于浸渍矿物质建筑材料的组合物，其中包括：

（A）有机酸盐或无机酸盐及含有 SiC-键结基（这些基含有碱性氮，以有机聚硅氧烷的重量为基准，碱性氮的含量至少为 0.5%重量比）的有机聚硅氧烷，如果合适的话，还有

（B）含有碱性氮（以有机硅化合物的重量为基准，碱性氮的含量为 0 至 0.5%重量比）的有机硅化合物，及

（C）含氟的有机或无机化合物。

权 利 要 求 书

1．一种用于浸渍矿物质建筑材料的组合物，其中包括：

（A）一有机酸盐或无机酸盐及含有SiC－键结基的有机聚硅氧烷，这些基含有碱性氮，以有机聚硅氧烷的重量为基准，碱性氮的含量至少为0.5%重量比，

（B）一含有碱性氮的有机硅化合物，以有机硅化合物的重量为基准，碱性氮的含量为0至0.5%重量比，及

（C）一含氟的有机或有机硅化合物。

2．如权利要求1所述的组合物，其中，利用有机聚硅氧烷与有机或无机酸反应可制得组分（A），有机聚硅氧烷的化学式为：

$$R_aR^1_b(OR^2)_cSiO_{\frac{4-a-b-c}{2}} \qquad (I)$$

其中，

R 可相同或不同，且代表氢或单价、SiC－键结有机基，这些基内无碱性氮，

R^1 可相同或不同，且代表单价、含有碱性氮的SiC－键结基，

R^2 可相同或不同，并代表氢原子或单价有机基，

a 为0、1、2或3，

b 为0、1、2或3及

c 为0、1、2或3，

但a、b及c之和小于或等于3，且R^1的含量为：每个有机聚硅氧烷分子有大于0.5%重量比的碱性氮。

3、如权利要求1或2所述的组合物，其中，有机硅化合物（B）所包括的单元，其化学式为：

$$R^5_d(OR^6)_eSiO_{\frac{4-d-e}{2}} \qquad (III)$$

R^5 可相同或不同，且代表氢或单价、SiC－键结有机基，

R^6 可相同或不同，并代表氢原子或单价有机基，

d 为0、1、2、3或4及

e 为0、1、2、3或4

但d及e之和小于或等于4，以特定有机硅化合物的重量为基准，碱性氮的含量为0至0.5%重量比。

4、如权利要求1、2或3所述的组合物，其中使用一有机硅化合物（B）。

5、如权利要求4所述的组合物，其中，每重量份的组分（A），有机硅化合物（B）的使用量为0.1至5重量份。

6、如权利要求1、2、3、4或5所述的组合物，其中，每重量份的组分（A），含氟有机或有机硅化合物（C）的使用量为0.1至50重量份。

7、如权利要求1、2、3、4、5或6所述的组合物，其中，使用含氟有机或有机硅化合物（C）作为水分散液，该水分散液含有一有机溶剂。

8、如权利要求1、2、3、4、5或6所述的组合物，其中，含氟有机或有机硅化合物（C）是用作一有机溶剂中的溶液。

9、一种用以浸渍矿物质建筑材料的方法，其中包括：将权利要求1、2、3、4、5、6、7或8所述的组合物涂敷于待浸渍物的表面。

10、如权利要求9所述的方法，其中，这些矿物质建筑材料为碱性矿物质建筑材料。

说　　明　　书

用于浸渍矿物质建筑材料的组合物

本发明涉及用于浸渍矿物质建筑材料组合物，这些组合物是用以对矿物质建筑材料作浸渍处理，尤其是对建筑材料作防水、防油及防风化浸渍处理。

为使矿物质建筑材料具有防水、防油效果，并防止其产生暗淡、粉状褪色的风化现象，曾作过许多尝试。尤其刚拆除模板而尚未凝固的混凝土、储存场所有湿气存在而且尚未凝固的纤维水泥，常发生令人讨厌的白色斑点，这些白色斑点可使相关的成分无法应用于可见区域。因此，这种风化作用必须予以消除。关于这一点，曾参考专利DE－B－21　28　652（米乔德等人；1975年5月22日公布）所揭示的清洁及密封混凝土建筑的方法，其中，混凝土的表面，先以甲酸、羟乙胺与三甲酸铝的混合物加以清洁，之后，再予以浸渍。

此外，专利EP　101　816B（代拿迈诺贝尔公司；1985年12月18日分布）与其相对应的专利US　4，716，051以及专利EP　392　253　A　（哥尔德希米特公司，1990年10月17日公布）与其相对应的专利US　5，091，002中，曾述及借助于含有烷氧基的有机硅化合物，对高密度混凝土作防水处理，又专利DE　25　26

287C（瓦克化学有限公司；1982年9月30日公布）与其相对应的专利US 4，125，673中，曾述及以氟化学品作为防油剂及防斑剂。

为了克服上述现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种用于浸渍矿物质建筑材料的组合物。

本发明的另一目的在于提供一种用这些组合物浸渍矿物质建筑材料的方法。

本发明涉及用于浸渍矿物质建筑材料的组合物，其中包括：

（A）一有机酸盐或无机酸盐及含有SiC-键结基（这些基含有碱性氮，以有机聚硅氧烷的重量为基准，碱性氮的含量至少为0.5%重量比）的有机聚硅氧烷，如果合适的话，还有

（B）一含有碱性氮（以有机硅化合物的重量为基准，碱性氮的含量为0至0.5%重量比）的有机硅化合物，及

（C）一含氟的有机或无机化合物。

本文中所称“碱性氮”一词的数量，是以元素氮为计算基准。

本发明组合物的组分（A），是由若干有机聚硅氧烷与一有机酸或无机酸反应而制得，这些有机聚硅氧烷的优选化学式为：

$$R_aR^1_b(OR^2)_cSiO_{\frac{4-a-b-c}{2}} \qquad (I)$$

其中，

R　可相同或不同，且代表氢或单价、无碱性氮的Si C－键结有机基，

R^1　可相同或不同，且代表单价、含有碱性氮的Si C－键结基，

R^2　可相同或不同，并代表氢原子或单价有机基，

a　为0、1、2或3，

b　为0、1、2或3及

c　为0、1、2或3，

但a、b及c之和小于或等于3，且R^1的含量为：每个有机聚硅氧烷分子有大于0.5%重量比的碱性氮。

R基最好是具有1到20个碳原子的烃基，且可随意地以具有1至8个碳原子的烃基（尤其以甲基及异辛基最为合适）予以取代。

优选的是：烃基（尤其甲基）亦与每个硅原子（该硅原子已与一氢原子键结）键结。

R^1基优选的化学式为：

$$R^3{}_2NR^4-\qquad(\text{Ⅱ})$$

其中，R^3可相同或不同，且代表氢或一可随意由氨基取代的单价烃基，R^4代表一二价的烃基。

R^3基优选为氨乙基。

优选地，化学式（Ⅱ）的各基中，至少有一个氢原子为与每个氮原子键结。

R^4基以具有1至10个碳原子的烃基为佳，以具

有1至4个碳原子为较佳，尤以正－丙烯基为最佳。

R^1基的实例是：

$H_2N(CH_2)_3-$，

$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2-$，

$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$，

$H_2N(CH_2)_2-$，

$H_3CNH(CH_2)_3-$。

$C_2H_5NH(CH_2)_3-$，

$H_3CNH(CH_2)_2-$，

$C_2H_5NH(CH_2)_2-$，

$H_2N(CH_2)_4-$，

$H_2N(CH_2)_5-$，

$H(NHCH_2CH_2)_3-$，

$C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2-$，

cyclo-$C_6H_{11}NH(CH_2)_3-$，

cyclo-$C_6H_{11}NH(CH_2)_2-$，

$(CH_3)_2N(CH_2)_3-$，

$(CH_3)_2N(CH_2)_2-$，

$(C_2H_5)_2N(CH_2)_3-$及

$(C_2H_5)_2N(CH_2)_2-$

优选的R^1基是$H_2N(CH_2)_3-$及$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$，其中，其优选的是$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$。

R^1基亦可以是环胺基，例如：哌啶基。

优选的R^2基是氢原子及具有1至4个碳原子的烷

基，其中，其优选的是甲基、乙基及丙基。

a的平均值为0至2，优选为0至1.8。

b的平均值为0.1至0.6，优选为0.15至0.30。

c的平均值为0至0.8，优选为0.01至0.6。

包括具有化学式（I）各单元的有机聚硅氧烷，其实例是（1）硅酸四乙酯与N-（2-氨乙基）3-氨丙基三甲氧基硅烷的反应生成物，其粘度为6至7毫米^2/秒（25℃），胺值为2.15（硅氧烷i），（2）α，ω-二羟基二甲基聚硅氧烷与N-（2-氨乙基）-3-氨丙基三甲氧基硅烷的反应生成物，其粘度为20至50毫米^2/秒（25℃），胺值为2.7至3.2（硅氧烷ii）及（3）$CH_3Si(OC_2H_5)_{0.8}O_{1.1}$与N-（2-氨乙基）-3-氨丙基三甲氧基硅烷的反应生成物，其粘度为60毫米^2/秒（25℃），胺值为2.15（硅氧烷iii），其中，优选为（硅氧烷ii）及（硅氧烷iii），尤其优选为（硅氧烷ii），又胺值相对应于中和1克的物质所需1当量浓度盐酸的毫升数。包括具有化学式（I）各单元的有机聚硅氧烷，其25℃时的粘度，以6至60毫米^2/秒为佳。

制备本发明浸渍剂组分（A）所用的有机或无机酸，迄今可能仍在沿用的制备有机或无机酸盐及具有含碱性氮的SiC-键结基的有机聚硅氧烷相同。这些酸的实例是：盐酸、硫酸、乙酸、丙酸及二乙基磷酸氢盐，其

中，优选为乙酸及丙酸，尤其优选为乙酸。

组分（A）所采用的有机聚硅氧烷盐，可能是一种盐或至少两种这类盐的混合物。

如果合适的话，所采用的有机硅化合物（B），其包括的单元最好具有下列化学式

$$R^5_d(OR^6)_eSiO_{\frac{4-d-e}{2}} \qquad (III)$$

其中，

R^5 可相同或不同，且代表氢或单价、SiC－键结有机基，

R^6 可相同或不同，并代表氢原子或单价有机基，

d 为0、1、2、3或4及

e 为0、1、2、3或4

但d及e之和小于或等于4，以特定有机硅化合物的重量为基准，碱性氮的含量为0至0.5%重量比。

R^5基优选为具有1至8个碳原子的烃基，尤其优选为甲基及异辛基。

R^6基优选为甲基、乙基及丙基，尤其优选为甲基及乙基。

包括具有化学式（Ⅲ）各单元的有机硅化合物可能是一种硅烷，亦即d及e之和为4。

包括具有化学式（Ⅲ）各单元的有机硅化合物亦可能是有机聚硅氧烷，亦即d及e之和小于或等于3。

具有化学式（Ⅲ）的硅烷，其实例是：异－辛基三

甲氧基硅烷及异－辛基三乙氧基硅烷。

具有化学式（Ⅲ）各单元的有机聚硅氧烷，其实例是：甲基乙氧基聚硅氧烷、二甲基聚硅氧烷及异－辛基甲氧基聚硅氧烷。

包括具有化学式（Ⅲ）各单元的有机聚硅氧烷，其25℃时的粘度，优选为5至2000毫米^2/秒，尤其优选为10至500毫米^2/秒。

如果合适的话，所用的有机硅化合物（B），优选为硅烷及低分子量的硅氧烷，尤其优选为硅烷。

制备本发明组合物，若使用有机硅化合物（B），其优选的使用量为0.1至5重量份，尤其优选为1.5至3重量份（以每重量份组分（A）为基准）。

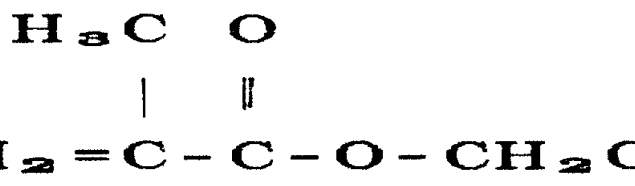
本发明组合物，优选为包括组分（B）。

如果合适的话，所用的有机硅化合物（B），可能是一种或至少该两种有机硅化合物的混合物。

可用作本发明组合物中的组成（A）的化合物、可用作本发明组合物中组分（B）的化合物及可用作组分（A）与（B）的混合物的化合物均已公开。关于这一点，可参考专利US 4，661，551（瓦克化学有限公司；1984年4月28日公告）及相对应的专利DE34 47 636 A1（1986年7月3日公告）。

优选的含氟有机化合物（C）为：由氟及碳原子，如果合适的话，为氮、氢、氧、硫、磷及/或氯原子组成的聚合物。

这些氟化合物的实例是：聚四氟乙烯、四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物、聚三氟氯乙烯、氟代氨基甲酸乙酯、三氟氯乙烯与其他单体（例如：氟化亚乙烯、氯乙烯、乙酸乙烯酯或苯乙烯）的共聚物；氟化丙烯酸树脂，例如：丙烯酸1，1－二氢过氟丁基酯的聚合物及由丙烯酸正－丁基酯、N－羟甲基丙烯酰胺与至少35%重量比的甲基丙烯酸酯（该酯的化学式为：



其中，m为一整数，其值为1至13）所形成的共聚物。

更优选的含氟有机化合物是：氟化的聚丙烯酸酯及聚氨基甲酸乙酯。

优选的含氟有机硅化合物（C）是：以三甲基甲硅烷基终止的3，3，3－三氟－正－丙基甲基聚硅氧烷。

本发明所采用的含氟有机或有机硅化合物（C），可能是一种该化合物或至少两种该化合物的混合物。

本发明组合物中，每重量份的组分（A），包括的组分（C），优选为0.1至50重量份，尤其优选为1至5重量份。

含氟有机或有机硅化合物（C），优选地用作为水分散液，如果合适的话，可含有一种有机溶剂，或作为某一有机溶剂内的溶液。

含氟有机或有机硅化合物在其分散液或溶液中的浓度，优选为在所有情况下以不大于20%重量比（以分

散液或溶液的总重量为基准）。

组分（C）的水分散液的溶剂可含有可溶解组分（C）的溶剂，其实例是：乙二醇及乙酸丁酯。一种有机溶剂，若用以制备（C）的水分散液，优选为组分（C）能溶解于该有机溶剂。

本发明所采用的组分（C）的水分散液及溶液，除含氟有机或有机硅化合物、水及有机溶剂外，如果合适的话，亦可包括其他物质，例如：防腐剂及分散剂。

含氟有机化合物及其分散液与溶液，均已公开。关于这一点，可参考本文开始时所引述的专利DE 25 26 287C。

含氟有机硅化合物及其分散液与溶液，亦同样已公开。

本发明组合物可包括添加剂（D），例如：防腐剂及分散剂。

制备本发明组合物若使用添加剂（D），其使用量优选为0.1至1.0重量份，尤其优选为0.1至0.5重量份（以每重量份组分（A）为基准）。

本发明组合物的pH值优选为4至7，尤其优选为5。

本发明组合物的含水量，优选为5至50重量份，尤其优选为20至40重量份（以每重量份组分（A）为基准）。

本发明组合物，可根据本发明将所采用的组分以任何方式混合而制得。但优选地是先将有机聚硅氧烷（其

中包括具有化学式（I）的单元）与有机或无机酸混合形成组分（A），再与其他组分混合。这种混合是在优选为温度20至120℃、压力900至1100百帕斯卡（hPa）的情况下进行。

本发明组合物的特点是具有防水、防油及防风化作用，尤其于潮湿底材上，含溶剂的组合物无法穿透并经常形成光滑涂层。

可用本发明组合物浸渍的矿物质建筑材料，其优选为碱性矿物质建筑材料，尤其为含有未反应的水硬粘合剂（hydraulic binder）的建筑材料，例如：生石灰。未老化的建筑材料及其中生石灰未完全碳化的建筑材料，通常就是这种情形。

碱性矿物质建筑材料的实例是：刚拆除模板的混凝土、砖石建筑、由卜特兰水泥制备的组合物及纤维水泥板，尤其以新灌混凝土为佳。

本发明更涉及一种浸渍矿物质建筑材料（尤其碱性矿物质建筑材料）的方法，其中包括将本发明组合物涂敷在待浸渍物的表面上。

本发明组合物可以任何方式涂敷，例如：喷雾、倾倒、粉刷、滚涂或液浸。

根据本发明的方法，每平方米的待浸渍表面上，涂敷本发明组合物的量，优选为100至500克，尤其优选为300至500克。

按照本发明的方法，其优点是：可用极其简单而有效的方式达到防水、防油及防风化的功效。

按照本发明浸渍的建筑材料，不仅具有防水及防油性能，同时不会发生白色斑点（风化）。

下述各实施例中，除另有说明外，所有份量及百分比，均以重量计算。除另有说明外，下述各实施例，均是在环境压力（亦即１０００百帕斯卡）及室温（亦即约２０℃）或无需额外的加热或冷却将两反应物置于一起所形成的温度等情况下进行实施。各实施例中的粘度数据，均是在２５℃时测得的。

实施例１

ａ）制备由有机或无机酸盐、含有碱性氮的有机聚硅氧烷（组分Ａ）及有机硅化合物（组分Ｂ）三者所形成的混合物

将２７份α，ω－二羟[二甲基/甲基－Ｎ－（２－氨乙基）－３－氨丙基]聚硅氧烷（平均分子量约为４０００克/摩耳、以该硅氧烷的重量为基准，其碱性氮含量为２.０%）、

７份冰醋酸、

５０份异辛基三甲氧硅烷、

１５份正硅酸四乙基酯及

１２份由含有甲氧基的单甲基硅氧烷及平均分子量约为４００克/摩耳的单异辛基硅氧烷所形成的低聚物混合物，彼此加以混合。

为制备浸渍剂，除１０份上述ａ）项的混合物与１５份氟化聚合物分散液（其中包括３０%氟代氨基甲酸

乙酯、10%乙二醇、60%水及小于1%的乙酸乙酯）（市面上有售，商品名Scotchgard FX-3567，3M德国有限公司出品，D-4040，纽斯）及75份水予以混合，制得一稳定、乳状分散液，经储存24小时后，该分散液无相分离现象。

将由1350克标准沙、200克水泥及140克水所形成的混合物灌入圆形模板内，静置6小时，拆除模板。于所得厚2厘米、直径8.5厘米、琥珀褐色圆形混凝土样品上，刷以400克/平方米的浸渍剂，再使这些样品静置24小时。在所有情况下，每隔24小时，于圆形混凝土样品上敷以3毫升蒸馏水。水存留在混凝土表面上并在空气中蒸发掉，未发现有白色斑点（风化）。

实施例2

为制备浸渍剂，将10份上述a）项的混合物与15份30%浓度的氟丙烯酸酯分散液（市面上有售，商品名Scotchgard FC-393，3M德国有限公司出品，D-4040，纽斯）及75份水予以混合，制得一乳状、稳定分散液，经储存24小时后，该分散液无相分离现象。

于琥珀褐色圆形混凝土样品（其制备方法如实施例1中所述）上，刷以400克/平方米的浸渍剂，再使这些样品静置24小时。在所有情况下，每隔24小时，于圆形混凝土样品上敷以3毫升蒸馏水。水存留在混凝

土表面上并在空气中蒸发掉，未发现有白色斑点（风化）。

实施例3

b）制备由有机或无机酸盐、含有碱性氮的有机聚硅氧烷（组分A）及有机硅化合物（组分B）所形成的混合物

将31份α，ω－二羟[二甲基/甲基－N－（2－氨乙基）－3－氨丙基]聚硅氧烷（平均分子量约为4000克/摩耳、以该硅氧烷的重量为基准，其碱性氮含量为2.6%）、

8份冰醋酸、

27份异辛基三甲氧硅烷、

12份聚硅酸乙酯（平均分子量为450克/摩耳，粘度为4毫米^2/秒）及

23份由含有甲氧基的单甲基硅氧烷及平均分子量约为400克/摩耳的单异辛基硅氧烷所形成的低聚物混合物，彼此加以混合。

为制备浸渍剂，将15份氟聚合物分散液（其中包括30%氟代氨基甲酸乙酯、10%乙二醇、60%水及小于1%的乙酸乙酯）（市面上有售，商品名Scotchgard FX-3567，3M德国有限公司出品D-4040，纽斯）及75份水予以混合，于该乳化液内，另添加10份上述b）项所述的混合物，制得一乳状、稳定分散液，经储存24小时后，该分散液

无相分离现象。

于琥珀褐色圆形混凝土样品（其制备方法如实施例1中所述）上，刷以400克/平方米的浸渍剂，再使这些样品静置24小时。在所有情况下，每隔24小时，于圆形混凝土样品上敷以3毫升蒸馏水。水存留在混凝土表面上并在空气中蒸发掉，未发现有白色斑点（风化）。

实施例4

为制备浸渍剂，将10份实施例3的b）项所述的混合物与15份30%浓度的氟代丙烯酸酯分散液（市面上有售，商品名Scotchgard FC-393，3M德国有限公司出品，D-4040，纽斯）及75份水予以混合，制得一乳状、稳定分散液，经储存24小时后，该分散液无相分离现象。

于琥珀褐色圆形混凝土样品（其制备方法如实施例1中所述）上，刷以400克/平方米的浸渍剂，再使这些样品静置24小时。在所有情况下，每隔24小时，于圆形混凝土样品上敷以3毫升蒸馏水。水存留在混凝土表面上并在空气中蒸发掉，未发现有白色斑点（风化）。

比较例1

将由1350克标准沙、200克水泥及140克水所形成的混合物灌入圆形模板内，静置6小时，拆除

模板。之后，将该厚2厘米、直径8.5厘米、琥珀褐色圆形混凝土样品静置24小时。于圆形混凝土样品上敷以3毫升蒸馏水。水立即渗入。仅24小时以后，即发现严重的白色斑点（风化）。

比较例2

将10份实施例3中b）项制备的混合物倾入90份水中。经搅拌后，即形成一透明混合物，其粒径为30纳米。

于琥珀褐色圆形混凝土样品（其制备方法如实施例1中所述）上，刷以400克/平方米的浸渍剂，再使这些样品静置24小时。于圆形混凝土样品上敷以3毫升蒸馏水。水存留在混凝土表面，水在空气中蒸发掉以后，发现严重的白色斑点（风化）。

比较例3

将实施例1中所述的氟聚合物分散液17份与水83份相互混合。

于琥珀褐色圆形混凝土样品（其制备方法如实施例1中所述）上，刷以400克/平方米的浸渍剂，再使这些样品静置24小时。于圆形混凝土样品上敷以3毫升蒸馏水。水存留在混凝土表面上1小时，之后，完全渗入。于24小时后，发现严重的白色斑点（风化）。