



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101061189 B

(45) 授权公告日 2011.03.02

(21) 申请号 200580037728.0

(22) 申请日 2005.09.07

(30) 优先权数据

102004053384.9 2004.11.02 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.04.30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/054422 2005.09.07

(87) PCT申请的公布数据

W02006/048348 EN 2006.05.11

(73) 专利权人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 B·斯坦德克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 温宏艳 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C09D 4/00 (2006.01)

C04B 41/49 (2006.01)

C09D 183/08 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0846717 A2, 1998.06.10, 权利要求 1-3.

US 6387166 B1, 2002.05.14, 权利要求 1-2,
说明书第 13 栏 21-46 行.

CN 1501968 A, 2004.06.02, 权利要求 1-10,
实施例 1, 说明书第 26 页 7-12 行.

EP 0960021 A, 1999.12.01, 权利要求 1-5.

EP 1101787 A2, 2001.05.23, 权利要求 1-2.

审查员 郝洪波

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

制造用于表面防污的气候老化稳定保护涂层的
基于有机官能硅烷体系的液体粘性产品

(57) 摘要

本发明涉及一种组合物,其包含有机官能的
硅烷体系,其中通式 $F_3C(CF_2)_x(CH_2)_s-(Ib)$ 的氟化
烷基连接到一些 Si 原子上,和增稠剂,涉及制造
这样的组合物的方法,以及涉及这样的组合物用
于表面防污的用途。

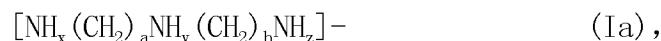
1. 一种组合物,其包含

(a) 有机官能的硅烷体系,

其中通式 $F_3C(CF_2)_r(CH_2)_s-$ 的氟化烷基连接到至少一些 Si 原子上, r 是 1-18 的整数, s 是 0 或 2, 和

其中有机官能硅烷体系选自:

(a1) 有机硅氧烷,其含有至少一个式 (Ia) 的三氨基基团



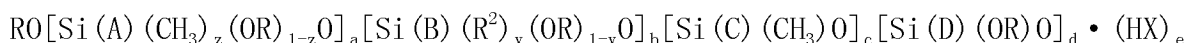
该三氨基基团通过至少一个其它的 N- 连接的具有 1-4 个碳原子的亚烷基连接到至少一个硅原子上, a 和 b 相同或不同并且是 1-6 的整数, x 是 0 或 1 或 2, y 是 0 或 1, z 是 0 或 1 或 2, 条件是 $(x+y+z) \leq 4$,

和至少一个式 (Ib) 的 Si-C- 连接的氟烷基基团



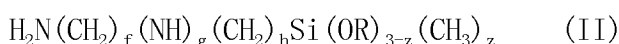
其中 r 是 0-18 的整数和 s 是 0 或 2,

(a2) 通式 (I) 的氟烷基官能的有机聚硅氧烷



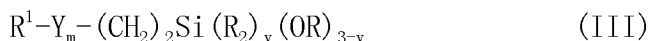
(I)

其中 A 是衍生自通式 (II) 的氨基烷基基团



其中 $0 \leq f \leq 6$, 如果 $f = 0$, $g = 0$, 如果 $f > 0$, $g = 1$, $0 \leq h \leq 6$, 和 $0 \leq z \leq 1$,

和 B 是衍生自通式 (III) 的氟烷基基团



上述式中 R^1 是具有 1-9 个碳原子的单、低或全氟化烷基或者单、低或全氟化芳基, Y 是 CH_2- 、 $O-$ 或 S 基团, R^2 是具有 1-8 个碳原子的直链、支链或环状烷基或者芳基, m 是 0 或 1 和 $0 \leq y \leq 1$, 和

C 是衍生自通式 (IV) 的烷基



和 D 同样是烷基,但是衍生自通式 (V)



上述式中 R^3 是具有 1-8 个碳原子的直链、支链或环状烷基, 上式中 R^3 每次出现时相同或不同, 上式中 R 是具有 1-8 个碳原子的直链、支链或环状烷基或是芳基, 上式中 R 每次出现时相同或不同, HX 是酸, X 是有机或无机酸基团, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $a > 0$, $b > 0$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, $e \geq 0$ 和 $(a+b+c+d) \geq 2$, 和 / 或

(a3) 低聚的有机聚硅氧烷共缩合物,其可通过如下步骤得到:将式 (II) 的有机硅烷, 其中 f 是 0 或 1-6 的整数, 如果 f 是 0, g 是 0, 如果 f 不是 0, g 是 1, h 是 1-6 的整数, z 是 0、1 或 2, 且其它基团定义如上, 与式 (III) 的氟官能有机硅烷, 其中 y 是 0 或 1, 和 / 或与至少一种式 (IV) 的有机硅烷和 / 或一种式 (V) 的有机硅烷以摩尔比 $M = [a/(b+c+d)] \geq 0.1$ 进行混合, a 是式 (II) 有机硅烷的摩尔数总和, 如果适当 b 是式 (III) 有机硅烷的摩尔数总和, 如果适当 c 是通式 (IV) 有机硅烷的摩尔数总和, 如果适当 d 是式 (V) 有机硅烷的摩尔数总和; 向该混合物中加入水或酸, 以及如果需要加入醇; 和实施低聚;

和

(b) 作为增稠剂的纤维素衍生物, 和

(c) 水或其它合适的稀释剂。

2. 权利要求 1 的组合物, 进一步包括防腐剂、流动控制助剂和它的非含硅的氟组分。

3. 权利要求 2 的组合物, 其中浓度为 1% -5% 重量水溶液具有 75-50000mPas 粘度的羟乙基纤维素被用作纤维素衍生物。

4. 权利要求 3 的组合物, 其中使用 5% 浓度溶液的粘度为 113-150mPas 的羟乙基纤维素和 / 或 1% 浓度溶液的粘度为 4400-6000mPas 的羟乙基纤维素。

5. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其中水和 / 或低分子量醇用作稀释剂。

6. 权利要求 2 的组合物, 其中异噻唑啉酮类, 四羟甲基乙炔二脲, 乙二醇半缩甲醛, 二羟甲基脲, 溴硝基丙二醇, 多菌灵, 去草净, 吡硫酮锌, 吡硫酮钠和 / 或十二烷基二甲基氯化铵用作防腐剂。

7. 权利要求 6 的组合物, 其中氯甲基异噻唑啉酮、甲基异噻唑啉酮和 / 或辛基异噻唑啉酮用作防腐剂。

8. 权利要求 7 的组合物, 其中高沸点极性溶剂用作流动控制助剂。

9. 权利要求 8 的组合物, 其中二乙二醇丁基醚用作流动控制助剂。

10. 权利要求 2 的组合物, 其中氟代丙烯酸甲基丙烯酸酯, 氟烷基酯, 氟化异氰酸酯用作其它的非含硅的氟组分。

11. 权利要求 2 的组合物, 其中有机官能硅烷体系 (a) 以 0.5% -15% 活性成分浓度使用, 以固体含量计; 增稠剂以 0.1% -10% 浓度使用; 其它的非含硅的氟组分以 0-30% 浓度使用; 防腐剂以 0-1% 浓度使用; 流动控制助剂以 0-10% 浓度使用; 水或其它合适的稀释剂使整个配方达到 100%。

12. 一种制造权利要求 1-11 任一项的组合物的方法, 该方法包括首先在水或其它合适的稀释剂 (c) 中在 10-80°C 的温度范围溶解增稠剂 (b), 然后在搅拌下加入其余的组分。

13. 一种制造基材的方法, 该方法包括通过刷子、辊子或喷涂设备向基材施加权利要求 1-11 任一项中的组合物。

14. 权利要求 13 的方法, 其中以两次或更多次涂覆实施施加直到实现期望的组合物施加。

15. 一种制造受到保护以免被油漆或墨水弄脏的基材的方法, 该方法包括通过刷子、辊子或喷涂设备向基材施加权利要求 1-11 任一项中的组合物。

16. 权利要求 13 或 15 的方法, 其中以 20-1000g/m² 的组合物消耗量施加组合物。

17. 权利要求 1-11 任一项的组合物的用途, 用于保护多孔材料。

18. 权利要求 1-11 任一项的组合物的用途, 用于保护多孔材料以防油漆或墨水的玷污和施加。

19. 一种经涂覆的基材, 通过权利要求 13 或 14 的方法制造。

制造用于表面防污的气候老化稳定保护涂层的基于有机官能硅烷体系的液体粘性产品

[0001] 本发明涉及一种包含有机官能硅烷体系和增稠剂的组合物,其中在所述有机官能硅烷体系中通式 $F_3C(CF_2)_r(CH_2)_s-$ (Ib) 的氟化烷基被连接到一些硅原子上,涉及制造这样的组合物的方法,和涉及所述组合物用于表面防污的用途。

[0002] 为表面拒油和拒水目的对多孔无机建筑材料进行浸渍已经实践了很长时间。最近,也已经出现了用于抵挡灰尘、油墨和油漆的浸渍。这种效果通常称为“防涂写”效果。这种浸渍就称为防涂写浸渍。这种防涂写浸渍的一个实例是在 EP-A 1101787 的实施例 1 中公开的产品。对于矿物基材的拒水和拒油浸渍,使用氟化树脂体系,例如来自 DuPont 的各种产品,实例是 Zonyl9361、225、210、9027、8740、321 和 329,或者来自其它制造商的类似产品,例如 Wacker BS28 或 WackerBS29。

[0003] 在例如 EP-A1193302 中描述的那种永久防涂写浸渍要通过多涂覆工艺施加到基材。这种操作劳动强度大并且通过特殊喷涂方法才能达到最佳结果,如 EP-A1358946 所述。在实践中通过喷涂施加经常是不利的,特别是当工作发生于喷雾将会导致问题的区域中时(例如,停在施加点附近的汽车)。在这样的情况下,必须采取昂贵且不方便的保护措施。通过刷涂或辊涂施加是优选的,因为这样不会导致将会产生不希望的污染的喷雾。EP-A 1193302 的永久防涂写涂层的另一个缺点是由于昂贵的活性硅烷成分体系的高浓度导致的活性成分溶液的成本。很多时候并不需要永久保护(即,施加的保护涂料经得起 15 个以上清洁周期)。在这样的情况下,来自 EP-A 1193302 这种类型的产品太过昂贵,而求助对象是商业上常见的临时性的体系,这些体系绝大部分都基于蜡或多糖。但是,这些体系的一个固有缺点是在每一次清洁操作之后都需要重新施加它们。此外,这些体系的气候老化稳定性很低,因此在很多情况下每间隔三个月就需要重新施加以保持系统的有效性,即使期间没有涂写清洁。这需要很高的维护工作,因此带来高成本支出。

[0004] 因此,目标是研发一种成本合算、气候老化稳定的保护体系,该体系可以通过刷涂或辊涂施加并且可以经得起一次或多次清洁操作。

[0005] 通过包含如下成分的组合物实现了这个目标:

[0006] (a) 有机官能的硅烷体系,

[0007] 其中通式 $F_3C(CF_2)_r(CH_2)_s-$ 的氟化烷基连接到至少一些 Si 原子上,r 是 1-18 的整数,s 是 0 或 2,和

[0008] (b) 增稠剂,和

[0009] (c) 水或其它合适的稀释剂。

[0010] 出人意料地,已经发现上面列出的期望性能规划可以通过将有机官能硅烷体系 (a) 与增稠剂 (b) 和水或与其它溶剂或稀释剂 (c) 组合实现,其中在有机官能硅烷体系中,通式 $F_3C(CF_2)_r(CH_2)_s-$ 的氟化烷基连接到一些 Si 原子上,r 是 1-18 的整数,s 是 0 或 2。与增稠剂 (b) 组合的结果就是可以以显著稀释的形式使用实际的活性成分(即硅烷体系 (a)) 而不会损失任何活性。通过使用增稠剂 (b),用于施加的组合物的粘度被提高到优选 $>20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的期望粘度。该粘度确保组合物一方面是液体,而另一方面当施加到待保护的 material 时不

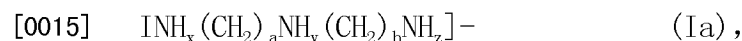
会白白流掉,从而硅烷体系 (a) 能够以期望的方式发挥其作用。令人吃惊的是,在这种制剂中,即使当活性氟化硅烷化合物的浓度低于5%重量时也能得到非常好的防涂写性能。同样令人吃惊的是,发现该产品可以通过辊涂或刷涂施加。通过喷涂方法(无气,HVLP)施加也是可行的。

[0011] 如果需要,所述组合物可以包括进一步的组分,例如防腐剂、流动控制助剂,和它的非含硅的氟组分。

[0012] 这种制剂的流变性质使得其可以轻易施加并且没有缺陷。通过多次施加,可以以根据需要保护的基材进行定制的方式控制保护产品的期望消耗。

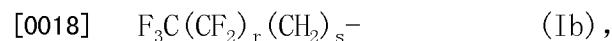
[0013] 已经显示它们非常适合作为氟硅烷体系 (a) 的产品是描述于 EP-A1101787、EP-A 0960921、EP-A 0856717 和 EP-A 0846716 中的产品。

[0014] 这些是下面的有机硅氧烷,这些有机硅氧烷含有至少一个式 (Ia) 的三氨基基团,



[0016] 该三氨基基团通过至少一个其它的 N- 连接的具有 1-4 个碳原子的亚烷基连接到至少一个硅原子上, a 和 b 相同或不同并且是 1-6 的整数, x 是 0 或 1 或 2, y 是 0 或 1, z 是 0 或 1 或 2, 条件是 $(x+y+z) \leq 4$,

[0017] 和至少一个式 (Ib) 的 Si-C- 连接的氟烷基基团

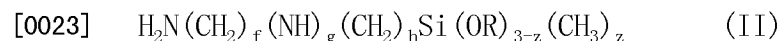


[0019] 其中 r 是 0-18 的整数和 s 是 0 或 2。这些有机硅氧烷详细描述于 EP-A 1101787 中。

[0020] 如本领域技术人员公知的那样,这种有机硅氧烷通常基于称为【M】、【D】和【T】的结构单元,低聚的和聚合的有机硅氧烷单元也可以形成聚集体。

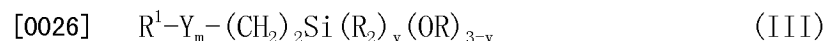
[0021] 具有通式 (I) 的氟烷基官能的有机聚硅氧烷也是合适的, $\text{RO}[\text{Si}(\text{A})(\text{CH}_3)_z(\text{OR})_{1-z}\text{O}]_a[\text{Si}(\text{B})(\text{R}^2)_y(\text{OR})_{1-y}\text{O}]_b[\text{Si}(\text{C})(\text{CH}_3)\text{O}]_c[\text{Si}(\text{D})(\text{OR})\text{O}]_d \cdot (\text{HX})_e$ (I)

[0022] 其中 A 是衍生自通式 (II) 的氨基烷基基团



[0024] 其中 $0 \leq f \leq 6$, 如果 $f = 0$, $g = 0$, 如果 $f > 0$, $g = 1$, $0 \leq h \leq 6$, 和 $0 \leq z \leq 1$,

[0025] 和 B 是衍生自通式 (III) 的氟烷基基团



[0027] 上述式中 R^1 是具有 1-9 个碳原子的单、低或全氟化烷基或者单、低或全氟化芳基, Y 是 CH_2- 、 $\text{O}-$ 或 S 基团, R^2 是具有 1-8 个碳原子的直链、支链或环状烷基或者芳基, m 是 0 或 1 和 $0 \leq y \leq 1$, 和

[0028] C 是衍生自通式 (IV) 的烷基



[0030] 和 D 同样是烷基,但是衍生自通式 (V)



[0032] 上述式中 R^3 是具有 1-8 个碳原子的直链、支链或环状烷基, 上式中 R 每次出现时³ 相同或不同, 上式中 R 是具有 1-8 个碳原子的直链、支链或环状烷基或芳基, 上式中 R 每次出现时相同或不同, HX 是酸, X 是有机或无机酸基团, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $a > 0$, $b > 0$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, $e \geq 0$ 和 $(a+b+c+d) \geq 2$ 。这些有机聚硅氧烷详细描述于 EP A 0846716 和

EP-A 0846717 中。

[0033] 还合适的是低聚的有机聚硅氧烷共缩合物,其可通过如下步骤得到:将式(II)的有机硅烷(其中 f 是 0 或 1-6 的整数,如果 f 是 0, g 是 0,如果 f 不是 0, g 是 1, h 是 1-6 的整数, z 是 0、1 或 2,且其它基团定义如上)与式(III)的氟官能有机硅烷(其中 y 是 0 或 1)和/或与至少一种式(IV)的有机硅烷和/或一种式(V)的有机硅烷以摩尔比 $M = [a/(b+c+d)] \geq 0.1$ 进行混合, a 是式(II)有机硅烷的摩尔数总和,如果适当 b 是式(III)有机硅烷的摩尔数总和,如果适当 c 是式(IV)有机硅烷的摩尔数总和,和如果适当 d 是式(V)有机硅烷的摩尔数总和;向该混合物中加入水或酸以及如果需要加入醇;和实施低聚。这种有机聚硅氧烷共缩合物详细描述于 EP-A 0960921 中。

[0034] 除了本发明的官能度,合适的有机硅氧烷通常带有羟基和/或烷氧基作为其它官能度。羟基和/或烷氧基的存在通常可通过在制备期间提供的水的量以及除去醇的完全程度进行控制。此外,本发明的有机硅氧烷也可以含有,即带有,具有 1-16 个碳原子的烷基作为额外的官能度。

[0035] 可以使用的增稠剂 (b) 包括所有已知增稠剂,但是优选使用纤维素衍生物,更优选基于使用的纤维素水溶液浓度为 1-5% 时粘度为 50-100000mPa s 的羟乙基纤维素。来自 Dow Chemical 的 Cellosize 牌号就非常合适。在本文中特别合适的是 Cellosize WP-09H 和 Cellosize QP100MH。这些产品显示出 113-150mPa s (5% 浓度的 Cellosize WP-09H 溶液) 或 4400-6000mPa s (1% 浓度的 Cellosize QP100MH 溶液)。这些 Cellosize 牌号以及其它合适羟乙基纤维素的信息可以通过 www.dow.com/cello/prod/index.htm 直接得到。

[0036] 合适的稀释剂 (c), 最主要是水, 其是优选的; 但是, 首先硅烷体系 (a) 和其次增稠剂 (b) 可溶解、可悬浮、可乳化和可稀释于其中并且无损组合物的期望性质的任何其它稀释剂也是合适的。这些其它稀释剂的实例特别是低分子量有机溶剂, 例如醇。也可以使用水和其它稀释剂的组合。

[0037] 可以使用的其它氟组分包括氟代丙烯酸甲基丙烯酸酯, 氟烷基酯, 氟烷基磷酸酯, 氟化异氰酸酯, 氟烷基羧酸酯和/或氟烷基硫酸酯, 或有机聚合物, 优选聚丙烯酸酯, 其已经带有上述官能度并且其可以进一步含有季铵基团。特别合适的组分是可商购自 DuPont 的产品 Zonyl8857、8867、8952、8740 和 9027 (水溶性的氟烷基改性的丙烯酸酯聚合物溶液), Zonyl1321 和/或 Zonyl1329 (阳离子氟-丙烯酸类共聚物, 含有约 25% 活性物质, 约 28% 溶剂, N-甲基吡咯烷酮和乙酸, 和约 47% 水)。

[0038] 可以使用的防腐剂是商业上常见的产品, 例如基于异噻唑啉酮类, 甲基异噻唑啉酮, 氯甲基异噻唑啉酮, 辛基异噻唑啉酮, 四羟甲基乙炔二脲, 乙二醇半缩甲醛, 二羟甲基脲, 溴硝基丙二醇, 多菌灵, 去草净, 吡硫酮锌 (zinc pyridinethione), 吡硫酮钠和/或十二烷基二甲基氯化铵。

[0039] 合适的流动控制助剂包括与整个体系相容的溶剂和表面活性剂 - 也就是说, 不导致相分离, 例如沉淀的情形。特别合适的是基于二醇的产品, 例如二乙二醇丁基醚 (butyl diglycol)。

[0040] 氟化硅烷体系 (a) 优选以 0.5% -15% (作为固体含量计算) 活性成分浓度使用, 增稠剂以 0.1% -10% 浓度使用, 其它氟组分以 0-30% 浓度使用, 防腐剂以 0-1% 浓度使用,

流动控制助剂以 0-10% 浓度使用。水或其它合适的稀释剂使整个配方达到 100%。

[0041] 整个配方可以通过混合单个组分制备。在本文中,已经证明适当的是首先将增稠剂 (b) 溶解在溶剂 / 稀释剂 (c) 中并在搅拌下加入剩余的组分。这得到了粘度 > 20mPas 的液体的、粘性的、透明的保护涂料。这种保护涂料与基于蜡和多糖的商业上的可选择传统体系相比,对于气候老化要稳定得多。

[0042] 被弄脏的经保护的基材最好使用特殊的溶解油漆的清洁剂进行清洁,优选基于 N- 甲基吡咯烷酮、橙萜和 / 或二元酯,例如琥珀酸、戊二酸和己二酸的二甲酯 (例如可以商品名 DBE 商购自 DuPont)。除去已经施加到经保护的基材上的污迹,例如油漆,可以进行数次而不必重新施加本文描述的保护体系。

[0043] 本发明的组合物,其中浓度为 1% -5% 重量水溶液具有 75-50000mPas 粘度的羟乙基纤维素被用作纤维素衍生物。

[0044] 本发明的方法,其中以 20-1000g/m² 的产物消耗量施加组合物。

[0045] 实施例:

[0046] 用于以下根据 DIN EN 1344 的实施例中的混凝土石头无机基材是用于防涂写测试的“灰砂砖”和用于加速气候老化测试的 Maintal 砂岩。

[0047] 通过功能测试和应力测试评估防涂写性能。

[0048] 在实施例中规定的测试方法对于建筑保护来说是常规方法,并详细描述如下:

[0049] (1) 确定水吸收的减少

[0050] 以下描述了在无机建筑材料上的拒水质量测试。通过在水下存储经疏水化的样条,并通过与参比样品 (未经处理的样品) 水吸收的对比,确定经疏水化的样品的水吸收和水吸收的减少。

[0051] 通过将经处理的和未经处理的样条存储在去离子水中 (水下存储) 来确定水吸收。为此目的,将经处理的和未经处理的样品分开放入充满去离子水的槽中。水面应该高于样条约 1cm。

[0052] 在水下存储 24 小时后,通过以精确至 0.1g 进行称量确定重量增加。每次称量之前,用纤维素擦去表面的粘附水。

[0053] 测试报告应该包括关于经疏水化的样条和参比样品两者的如下信息:

[0054] 1. 水存储之前的重量,克

[0055] 2. 水存储 24 小时之后的重量,克

[0056] 3. 重量差,克

[0057] 4. 水吸收, abs. %, 基于样条的初始重量

[0058] 5. 水吸收, rel. %, 基于未经处理的样品

[0059] 6. 水吸收的减少, %。

[0060] (2) 确定透入深度

[0061] 使用以下方法确定浸渍介质进入无机建筑材料的透入深度。

[0062] 透入深度测定如下:将经处理的样条断裂为两部分并用水性油漆体系润湿每个断裂面。未浸渍的区域变为有色的,而经浸渍的区域仍旧保持无色。从经处理的表面到颜色边缘区域的宽度测量是在样条上的 8 个不同点进行的。这些测量被用于计算平均透入深度 (mm)。

[0063] (3) 防涂写功能测试详细描述于 Regelwerk für die Bewertung von Verfahren, Technologien und Materialien zur Graffiti-Entfernung und Graffiti-Prävention [Framework for the evaluation of methods, technologies, and materials for graffiti removal and graffiti prevention] [ReGG] of the Gütegemeinschaft Antigraffiti [Antigraffiti association], Copyright 2000 by Labor Dr. Kupfer, Alt Stralau 54, 10245 Berlin, Germany.

[0064] 实施例中使用的测试基于以上测试规定并如下实施：

[0065] 使用的测试油漆（包括油墨）如下：

[0066] 1. Edding AG Ahrensburg Edding 800 Permanent Marker, 黑

[0067] 2. Dupli-Color Acrylic paint RAL 3000 焰红

[0068] 3. Hagebau (HIC^{*}) Alkyd 喷涂油漆, 高光泽, 浅莲红

[0069] 4. Toom (HIC) Genius Pro Aqua 喷涂油漆, 高光泽,

[0070] 龙胆蓝

[0071] 5. MZZE Hip Hop mail order On The Run superfresh Color Marker 蓝

[0072] 6. MZZE Hip Hop mail order Molotow XXL Classic "Easter yellow"

[0073] 7. MZZE Hip Hop mail order Molotow XXL Classic "铬黄"

[0074] 8. MZZE Hip Hop mail order Molotow XXL Devil Colors "漆黑"

[0075] 9. MZZE Hip Hop mail order Molotow XXL Classic "群青"

[0076] 10. MZZE Hip Hop mail order Covers All Bitumen, 组合, 黑

[0077] * HIC = 家居中心

[0078] 过程：

[0079] 用涂写保护剂处理建筑材料, 例如混凝土、砂岩、缸砖等等。对于所使用的每种建筑材料必须使用一个空白样品（无涂写保护的建筑材料）用于对比。

[0080] 适当的调整时间之后, 施加油漆用于功能测试。油漆在实验室中在室温干燥 7 天。

[0081] 在测试中使用相同的清洁剂（或清洁剂体系）来清洁表面。这通过以下步骤进行：施加清洁剂, 使清洁剂作用约 15-20 分钟, 然后用高压清洁剂（50 巴, 未加热）将其除去。如果在基材表面仍可见油漆残留, 那么使料块干燥 2-3 小时（室温）, 然后再次重复清洁过程。

[0082] 测试结果评估：

[0083] 记录的测试结果是目视评估结果, 以清洁结果的相片文件为根据。

[0084] 清洁结果的视觉评估如下：

[0085] 除去 0-30%（没有显著的油漆去除）：1 分

[0086] 除去 30-75%（除去部分油漆, 颜色轮廓清晰可见）：2 分

[0087] 除去 75-90%（基本除去油漆, 可见轮廓化的阴影）：3 分

[0088] 除去 >90%（有效除去油漆, 可见轮廓化的淡淡的阴影）：4 分

[0089] 完全除去油漆（允许在孔中的个别油漆颜料）：5 分

[0090] 测试结果, 功能测试：

[0091] 清洁操作之后, 通过每个单独色斑的视觉评估确定 Ci 值。Ci 值的计算如下：

[0092] $Ci \text{ 值} = (\text{单个色斑数} \times 20) / (\text{色斑数})$

[0093] 最大 Ci 值 = 100

[0094] 使用来自 Pausch Messtechnik GmbH 的 QUV/ 喷射加速气候老化仪器进行加速气候老化测试。UVA-340 荧光灯是所用的辐射源。按如下所述测试加速气候老化之前和之后的表面性能：在用保护体系处理之后，将一滴正癸烷施加到料块表面上。在 30 秒暴露时间后，评估所述液滴是否已透进表面。如果该液体已透进表面，那么就产生暗色标记。在这样的情况下，同样存在油漆透入多孔无机基材的危险。这样的话，将不可能实现完全的涂写清洁。如果没有产生暗色标记，那么测试结果是正面的。

[0095] 本发明的液体浸渍组合物通过刷涂施加。施加数量通过基材的即时重量差确定，表示为 g/m^2 。

[0096] 实施例 1

[0097] 制备基于氟官能的有机硅烷和羟乙基纤维素 (HEC) 组合的保护剂

[0098] 原材料：描述于 EP-A 1101787 中的硅烷体系；见上述（氟硅烷体系）二乙二醇单丁基醚 (DEGMBE)（流动控制助剂）Cinon 0L（防腐剂）是 Bode Chemie Hamburg (www.bode-chemie.de) 的产品，由 2-辛基-3-(2H)-异噻唑啉酮和 3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯的活性成分组合组成 Cellosize HEC QP100MH（增稠剂），羟乙基纤维素；见以上描述

[0099] Cellosize WP-09H（增稠剂），羟乙基纤维素；见以上描述去离子水

[0100] 投料量： 1000g

[0101] 组分 1（增稠剂）

[0102] （在水中的 10% 浓度 Cellosize WP-09H 溶液 100g）

[0103] 将 10g Cellosize WP-09H 在搅拌下加入 90g 去离子水中，并搅拌该混合物直到形成透明的淡黄色溶液。

[0104] 然后将该批料在大约 60°C 搅拌 1 小时。

[0105] 组分 2（增稠剂）

[0106] （在水中的 1% 浓度 Cellosize HEC QP100MH 溶液 50g）

[0107] 将 0.5g Cellosize HEC-QP100MH 在搅拌下加入 49.5g 去离子水中，并搅拌该混合物直到形成透明溶液。

[0108] 然后将该批料在大约 60°C 搅拌 1 小时。

[0109] 组分 3

[0110] 在搅拌下将 850g 氟硅烷体系与 1g 二乙二醇单丁基醚和 2g Cinon 0L 混合。

[0111] 混合

[0112] 搅拌下将组分 1 和 2 加入组分 3 并混合。

[0113] 最终产品稍有浑浊，淡黄色，粘稠。

[0114] 实施例 2

[0115] 制备基于氟硅烷体系、HEC 和 Zony1329 的保护剂

[0116] 原材料： Zony1329 (DuPont)

[0117] 氟硅烷体系（见上面）

[0118] 二乙二醇单丁基醚 (DEGMBE)（见上面）

[0119] Cellosize HEC QP100MH（见上面）

[0120] 去离子水

[0121] 投料量： 1000g

[0122] 组分 1 (增稠剂)

[0123] (在水中的 1% 浓度 Cellosize HEC QP100MH 溶液 500g)

[0124] 将 5g Cellosize HEC QP100MH 在搅拌下加入 495g 去离子水中, 并搅拌该混合物直到形成透明溶液。

[0125] 然后将该批料在大约 60°C 搅拌 1 小时。

[0126] 组分 2

[0127] 在搅拌下将 100g Zonyl329 和 50g 氟硅烷体系加入 340g 水中并随后加入 10g DEGMBE。

[0128] 共混

[0129] 在搅拌下混合组分 1 和组分 2。

[0130] 最终产品稍有浑浊, 淡黄色, 稍粘稠。

[0131] 实施例 3

[0132] 制备基于氟硅烷体系、HEC 和 Zonyl321 的保护剂

[0133] 原材料： Zonyl321 (DuPont)

[0134] 氟硅烷体系 (见上面)

[0135] Cellosize WP-09H (见上面)

[0136] 去离子水

[0137] 投料量： 1000g

[0138] 组分 1 (增稠剂)

[0139] (在水中的 5% 浓度 Cellosize WP-09H 溶液 200g)

[0140] 将 10g Cellosize WP-09H 在搅拌下加入 190g 去离子水中, 并搅拌该混合物直到形成透明溶液。

[0141] 然后将该批料在大约 60°C 搅拌 1 小时。

[0142] 组分 2

[0143] 在搅拌下将 100g Zonyl321 和 50g 氟硅烷体系加入 650g 水中。

[0144] 共混

[0145] 在搅拌下混合组分 1 和组分 2。

[0146] 最终产品稍有浑浊, 淡黄色, 稍粘稠。

[0147] 实施例 4

[0148] 用实施例 1、2 和 3 的产品以及用 Protectosil 防涂写剂浸渍混凝土块。防涂写测试性能。

[0149] 用实施例 1、2 和 3 的产品处理商业混凝土块 (根据 DIN EN 1344 的混凝土灰砂块)。施加是通过使用刷子将各个产品涂覆数次进行的。在各次施加之间, 在下次施加产品之前使产品在表面上干燥。每次施加之间的干燥时间大约是 1/2 小时。为了与此进行对比, 通过 HVLP 喷雾方法将氟硅烷体系施加到相同种类的混凝土块上。为了实现最佳防涂写性能, 必须进行数次喷涂。每次喷涂之间的干燥时间是大约 1/2 小时。从第二次喷雾操作开始, 在表面上形成的液滴需要用刷子进行分散以得到均匀的液膜。

[0150]

产品	施加方法	总产品消耗
实施例 1	通过刷子施加两次	278g/m ²
实施例 2	通过刷子施加三次	539g/m ²
实施例 3	通过刷子施加三次	520g/m ²
氟硅烷体系, 纯	通过 HVLP 喷涂施加三次	341g/m ²

[0151] 因此, 当施加实施例 1 的产品时, 所使用的氟硅烷体系的量只有 236.3g/m², 当施加实施例 2 和 3 的产品时, 分别为 26.95g/m² 和 26g/m², 而对于纯氟硅烷体系, 消耗是 341g/m²。

[0152]

	功能测试	应力测试	
产品	Ci 值	Ci 值 1st 清洁	Ci 值 2nd 清洁
实施例 1	100	100	99
实施例 2	100	98	95
实施例 3	100	97	94
氟硅烷体系, 纯	100	100	100

[0153] 在所有情况下清洁结果都很好。在实践中 Ci 值 >90 就表示非常好的清洁结果。按照以上描述的方法进行清洁。

[0154] 尽管氟硅烷组分消耗显著更低并且尽管只使用低水平技术复杂度的施加 (通过刷子), 然而即使是在重复涂写清洁的情况下, 实施例 1、2 和 3 的产品仍旧给出突出的清洁结果, 而且不需要重新施加保护剂体系。

[0155] 实施例 5

[0156] 用实施例 1 和 2 的产品以及用来自 PSS Interservice 的防涂写体系浸渍 Maintal 砂岩, 其中该来自 PSS Interservice 的防涂写体系由组分 PSS20 (保护剂体系) 和 Faceal Oleo (底漆) 组成。实施加速气候老化测试。

[0157] 用刷子向 Maintal 砂岩上施加实施例 1 的产品一次。消耗的产品数量大约是 250g/m²。

[0158] 向 Maintal 砂岩上施加实施例 2 的产品两次。消耗的产品总数量大约是 350g/m²。两次施加之间的干燥时间是 1/2 小时。

[0159] 为进行对比, 商业上的临时防涂写体系, 由组分 Faceal Oleo (底漆) 和 PSS20 (保护剂涂料) 组成, 通过 HVLP 喷涂施加到 Maintal 砂岩上。喷涂施加之间的干燥时间是 30 分钟。消耗的 Faceal Oleo 数量大约是 130g/m², PSS20 数量大约是 270g/m²。

[0160] 在 1 周的反应时间之后, 使经处理的块经受 QUV 加速气候老化。如上所述测试涂层的质量。结果示于下表中。+ 是指通过性能测试; - 表示没有通过上述性能测试, 并认为防涂写性能不足。

[0161]

产品	0 小时 QUV 曝光	250 小时 QUV 曝光
实施例 1	+	+
实施例 2	+	+
实施例 3	+	+
Faceal Oleo/PSS20	+	-

[0162] 因此, 对比体系在 250 小时的 QUV 气候老化之后显示出不足的性能, 而本发明的产品仍然显示出良好的表面性能。