(19) **RU** (11) **2 229 453** (13) **C2**

(51) МПК[7] **C 04 B 28/26**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001133003/03, 03.05.2000

(24) Дата начала действия патента: 03.05.2000

(30) Приоритет: 07.05.1999 EP 99109016.8

(43) Дата публикации заявки: 27.08.2003

(46) Дата публикации: 27.05.2004

(56) Ссылки: US 3895956 A, 22.07.1975. SU 1311179 A, 06.06.1984. SU 1791417 A1, 30.01.1993. RU 2099375 C1, 20.12.1997. DE 4413996 C, 20.07.1995.

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: 07.12.2001

(86) Заявка PCT:
EP 00/03950 (03.05.2000)

(87) Публикация PCT:
WO 00/68163 (16.11.2000)

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Е.В.Томской

(72) Изобретатель: ДРЕХСЛЕР Андреас (DE), КЛЯЙН Юрген (DE), МЕРКЛЯЙН Штефан (DE), НОЙПЕРТ Даниель (DE), РАЙССЕР Андреа (DE), КЕСЛЕР Карл-Хайнц (DE), ШОБЕР Петер (DE), ВАГНЕР Гебхард (DE)

(73) Патентообладатель:
ЛАФАРЖ РУФИНГ ТЕКНИКАЛ СЕНТЕРС ГМБХ (DE)

(74) Патентный поверенный:
Томская Елена Владимировна

RU 2229453 C2

(54) СИЛИКАТНАЯ МАССА

(57)

Изобретение касается силикатной массы, которая характеризуется, по меньшей мере, одной аморфной связующей матрицей, содержащей оксид щелочного металла и диоксид кремния, причем оксидом щелочного металла является оксид лития, натрия и/или калия. Техническим результатом является погодоустойчивая, кислотоустойчивая и температуроустойчивая силикатная масса как для формованных изделий, так и для покрытий, устойчивая при хранении в закрытом сосуде, по крайней мере, три месяца без изменения своих свойств. Аморфная связующая матрица содержит на моль оксида щелочного металла более 25 моль диоксида кремния, кроме того, при равномерном распределении на 1000 г диоксида кремния от 10 до 150 г связанного гидроксифункционального алкилполисилоксана и от 400 до 7000 г наполнителя, и ее частицы обладают размером менее 200 мкм. Алкилполисилоксан получают с высокой долей линейных силоксановых цепей и низкой до средней степенью разветвления. 3 с. 11 з.п. ф-лы.

RU 2229453 C2

(19) **RU** (11) **2 229 453** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **C 04 B 28/26**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2001133003/03, 03.05.2000

(24) Effective date for property rights: 03.05.2000

(30) Priority: 07.05.1999 EP 99109016.8

(43) Application published: 27.08.2003

(46) Date of publication: 27.05.2004

(85) Commencement of national phase: 07.12.2001

(86) PCT application:
EP 00/03950 (03.05.2000)

(87) PCT publication:
WO 00/68163 (16.11.2000)

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25, str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery", pat.pov. E.V.Tomskoj

(72) Inventor: DREKhSLER Andreas (DE), KLJaJN Jurgen (DE), MERKLJaJN Shtefan (DE), NOJPERT Daniel' (DE), RAJSSER Andrea (DE), KESLER Karl-Khajnts (DE), ShOBER Peter (DE), VAGNER Gebkhard (DE)

(73) Proprietor:
LAFARZh RUFING TEKNIKAL SENTERS GMBKh (DE),

(74) Representative:
Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) SILICATE PASTE

(57) Abstract:

FIELD: manufacture of building materials. SUBSTANCE: invention provides silicate paste, which is characterized by at least one amorphous binding matrix containing alkali metal (lithium, sodium, and/or potassium) oxide and silica, wherein silica-to-alkali metal oxide molar ratio is above 25:1 and, when homogenously distributed, 10 to 150 g of bound hydroxy-functionalized alkylpolysiloxane and 400 to 7000 g filler are present per 1000 g of silica. Alkylpolysiloxane is characterized by a high portion of linear siloxanes chains and low to middle degree of branching. Particle size of paste is below 200 mcm. EFFECT: improved weather, acid, and temperature resistance so that paste is appropriate both for molded articles and for coatings. 14 cl, 22 ex

RU 2229453 C2

RU 2229453 C2

Изобретение касается силикатной массы, которая характеризуется, по меньшей мере, одной аморфной связующей матрицей, содержащей оксид щелочного металла и диоксид кремния, причем оксидом щелочного металла является оксид лития, натрия и/или калия, и предпочтительного способа получения этой силикатной массы.

Силикатная масса такого рода может применяться, например, для нанесения покрытия на строительные материалы, в частности на черепицу. На бетонную черепицу, которая является кровельной черепицей из бетона, наносится покрытие для предотвращения выцветания и для достижения эстетичного вида ее поверхности. Покрытие кровельной черепицы подвергается с течением времени сильной коррозии из-за погоды. Летом во время сильного солнечного облучения температура на поверхности может подниматься до около 80 °C, зимой в мороз температура может опускаться до минус 30°C. Критическим является воздействие чередования мороз - оттепель, а также кислотных дождей.

Из патента DE-2539718 B2 известен способ нанесения покрытий на формованные строительные элементы на основе неорганических связующих глазуреподобными силикат- и/или фосфатсодержащими покрытиями, содержащими обычные заполнители, причем из неорганического связующего и воды и обычных заполнителей получают формуемую массу, из которой формуют строительные детали и на формованные строительные детали наносят тонким слоем водосодержащую пасту, содержащую жидкое стекло и/или фосфат - и оксид металла, в случае необходимости, пигменты и наполнители, и затем отверждают, причем вмешивают в массу растворимые неорганические соли в минимальном количестве от 0,5 вес.% по отношению к неорганическому связующему или, в случае силикатных кирпичей, по отношению к связующему плюс заполнитель, наносят водосодержащую пасту от 190 до 400 г на м ^{2} на формованную строительную деталь, переводят в гелеобразное, нетекучее состояние, после чего как формованная строительная деталь, так и покрытие, отверждается. Для покрытия наносятся водосодержащие щелочные пасты с 42 до 63 мол.% SiO_2, 11 до 27 мол.% оксида щелочного металла и между 19 и 42 мол.% оксида металла по отношению к общему весу этих компонентов. В качестве оксидов металлов добавляются пасты, например ZnO, MgO, PbO, CaO, B_2O_3 и/или Al_2O_3.

Молярное соотношение диоксида кремния к оксиду щелочного металла находится между 1,56 и 3,82. Для того чтобы перевести такого рода пасту в гелеобразное, нетекучее состояние, требуется добавление растворимых неорганических солей. Согласно описанному здесь способу паста наносится на формованную строительную деталь и вместе с ней отверждается или в автоклаве под давлением при повышенных температурах, или посредством чисто термической обработки при нормальном давлении.

Из EP 0247910 известно неорганическое силикатное покрытие, связующая матрица которого содержит по отношению к твердому веществу приблизительно 100 вес.ч. силиката калия, приблизительно от 10 до приблизительно 40 вес.ч. высокодисперсных частиц из диоксида кремния и приблизительно от 15 до приблизительно 100 вес.ч. перламутрового пигмента. При применении жидкого стекла с молярным соотношением диоксида кремния к оксиду щелочного металла 3,95, молярное соотношение диоксида кремния к оксиду щелочного металла в покрытии может составлять до 6,15. Как способ получения объекта, подвергаемого покрытию, описывается, что масса покрытия наносится на основу и затем вместе с ней должна подвергаться отверждению при температуре от приблизительно 200°C до приблизительно 400°C.

Из патента US 2956958 известны водные смеси коллоидных частиц SiO_2, в частности кизельзоли, причем смесь содержит 1 вес.ч. частиц с диаметром от более чем 50 нм и средним диаметром D в области от 50 нм до 150 нм, x весовых частей (с x=0 до 0,07) частиц с диаметром от 0,25 D до 0,4 D и (0,04 до 0,4) - x весовых частей частиц с диаметром от 4 нм до 0,25 D. Частицы представляют собой сферические аморфные частицы SiO_2, и из смесей получаются высушенные формованные тела или предпочтительно покрытия. На основе применения кизельзолей с частицами определенного различного диаметра достигается особенно высокая плотность высушенной массы. Сушка осуществляется при температурах между 110 и 400°C.

Из заявки WO 95/29 139-A1 известна силикатная масса, которая характеризуется, по меньшей мере, одной аморфной связующей матрицей, содержащей оксид щелочного металла и диоксид кремния и, кроме того, содержит оксиды из группы: оксид алюминия, оксид кальция, диоксид титана, оксид магния, диоксид циркония и/или оксид бора. Аморфная связующая матрица содержит от 4 до 25 моль диоксида кремния на моль оксида щелочного металла, причем оксид щелочного металла является оксидом лития, натрия и/или калия, и аморфная связующая матрица, кроме того, содержит при равномерном распределении на 100 моль диоксида кремния вплоть до 80 моль оксида алюминия и/или вплоть до 45 моль оксида кальция, диоксида титана, оксида магния, диоксида циркония и/или оксида бора. Эта силикатная масса получается посредством отверждения водной силикатной смеси, которая получена из сильно щелочного кизельзоля с содержанием твердого вещества от 30-70 вес.%. Эта силикатная смесь после ее изготовления очень быстро отверждается до силикатной массы, следовательно, она неустойчива при хранении.

Из EP 0678657 B известна полисилоксановая композиция, ее получение и ее применение для покрытий. Получение осуществляется посредством высушивания смеси, которая содержит воду в качестве диспергирующего средства и

A) от 10 до 60 вес.%, по меньшей мере, полисилоксановой смолы,

B) от 5 до 65 вес.%, по меньшей мере, коллоидной кремневой кислоты в форме кизельзоля,

C) от 5 до 80 вес.%, по меньшей мере,

RU 2229453 C2

RU 2229453 C2

одного неорганического пигмента и/или неорганического наполнителя и

D) от 0 до 30 вес.% другой добавки или смеси из нескольких добавок, причем сумма компонентов A), B), C) и D) по отношению к активному веществу составляет 100 вес.%.

Вследствие высокого содержания полисилоксановой смолы она образует в высушенной смеси непрерывную фазу, в которой связаны другие компоненты.

Из заявки US 3895956 A известна неорганическая масса для нанесения покрытий с пониженной водопроницаемостью, причем масса для нанесения покрытий содержит: от 5 до 700 вес.ч. неорганического наполнителя, от 0,1 до 30 вес.ч. набухающего в воде силиката магния или бентонита, от 0,1 до 50 вес.ч. водорастворимого водоотталкивающего вещества, от 0,01 до 10 вес.ч. органического регулятора вязкости и 100 вес.ч. силикатного золя с содержанием силиката от 3 до 50 вес.ч. и, по меньшей мере, один щелочной компонент, причем молярное соотношение SiO_2 к M_2O составляет более 4, и причем M_2O обозначает оксид щелочного металла, полугидрат аммония, полугидрат амина, четвертичный полугидрат амина, полугидрат гуанидина или полугидрат гидразина.

Задачей данного изобретения является создание как формованного изделия, так и покрытия основы, образованного силикатной массой, которое устойчиво к воздействию погоды, в особенности к чередованию мороз - оттепель, а также к воздействию кислот. Покрытие должно наноситься простым способом и отверждаться при температуре менее 100°C. Силикатная смесь, применяемая для получения силикатной массы, должна быть устойчива при хранении в закрытом сосуде, по меньшей мере, три месяца без изменения ее свойств.

Задача согласно изобретению решается тем, что в силикатной массе, которая имеет, по меньшей мере, одну аморфную связующую матрицу, содержащую оксид щелочного металла и диоксид кремния, оксид щелочного металла является оксидом лития, натрия и/или калия, аморфная связующая матрица содержит на моль оксида щелочного металла более 25 моль диоксида кремния, силикатная масса содержит на 1000 г диоксида кремния от 400 до 7000 г наполнителя и аморфная связующая матрица содержит при равномерном распределении на 1000 г диоксида кремния от 10 до 150 г связанного гидроксифункционального алкилполисилоксана. Причем, возможно, что алкилполисилоксан является смолой, которая характеризуется высокой долей линейных силоксановых цепей с низкой до средней степенью разветвления, наполнитель является кислотоустойчивым, наполнитель является кристаллическим, предпочтительно кварцем или силикатом, наполнитель является аморфным, предпочтительно стеклянной мукой, силикатная масса дополнительно содержит пигменты.

Задача решается способом получения силикатной массы, описанной выше, характеризующимся тем, что используют и высушивают водную силикатную смесь, причем водная силикатная смесь содержит щелочной кизельзоль с более чем 25 моль диоксида кремния на моль оксида щелочного металла и с содержанием диоксида кремния в области от 15 до 65 вес.%, предпочтительно от 30 до 60 вес.%, а также при равномерном распределении на 1000 г диоксида кремния от 10 до 150 г связанного гидроксифункционального алкилполисилоксана для образования аморфной связующей матрицы, и на 1000 г диоксида кремния от 400 до 7000 г наполнителя, частицы которого имеют размер менее 200 мкм. Причем, возможно, что частицы кизельзоля в среднем характеризуются удельной поверхностью - BET в области от 35 до 600 $м^2/г$, предпочтительно от 50 до 300 $м^2/г$, частицы кизельзоля характеризуются, по меньшей мере, бимодальным распределением частиц по размерам, около от 40 до 80 вес.% частиц характеризуются удельной поверхностью - BET в области от 30 до 100 $м^2/г$ и около от 20 до 60 вес.% частиц характеризуются удельной поверхностью - BET в области от 200 $м^2/г$ до 600 $м^2/г$, водная силикатная смесь дополнительно содержит пигмент.

Задача решается также применением силикатной массы, описанной выше, характеризующимся тем, что водная силикатная смесь наносится на основу в качестве покрытия и высушивается.

Причем возможно, что основой является кровельная черепица, толщина покрытия составляет в среднем между 20 мкм и 2 мм, предпочтительно 0,1 мм.

Если здесь указывается оксид щелочного металла, то он соответствует обычным данным анализа силикатов по содержанию металла, как оксида, так и если металл фактически находится в форме химического соединения как силикат или тому подобное.

Связующая матрица содержит очень высокую долю диоксида кремния, а именно более 25 моль диоксида кремния на моль оксида щелочного металла, предпочтительно от 50 до 500 моль диоксида кремния на моль оксида щелочного металла. Итак, силикатная масса согласно изобретению весьма устойчива по отношению к воздействиям, названным при постановке задачи, и при этом может наноситься на основу в форме водной силикатной смеси. Благодаря малому содержанию щелочи силикатная смесь, применяемая для получения силикатной массы, устойчива при хранении в закрытом сосуде шесть месяцев и более без изменения своих свойств. При обезвоживании силикатная смесь отверждается уже при комнатной температуре до нерастворимой в воде твердой силикатной массы и без использования химического отвердителя. Отвердители, однако, могут быть добавлены, если желательно очень быстрое отверждение.

Добавление гидрофобизирующей добавки вызывает уже в малых количествах сильное снижение водопоглощения отвержденной силикатной массы, улучшение погодоустойчивости и очень хорошее связывание наполнителей и возможных добавочных пигментов в отвержденной силикатной массе. При испытаниях на меление, обычных в технике окрашивания, а именно на истирание поверхности прессовой салфеткой, также не определимы следы пигмента и/или наполнителя на прессовой салфетке после воздействия погоды.

RU 2229453 C2

RU 2229453 C2

Вследствие малой доли гидрофобизирующей добавки SiO_2 всегда образует непрерывную фазу в связующей матрице.

Силиконсодержащая гидрофобизирующая добавка предпочтительным образом имеет реактивные группы, которые делают возможным связывание в связующей матрице. Рекомендуется предпочтительно использовать полисилоксан.

Полисилоксаны очень прочно и долговечно связываются в связующей матрице, если они содержат реактивные группы. Особенно предпочтительны алкилполисилоксаны с алкоксильными и/или гидроксильными функциональными группами.

Вышеописанные предпочтительные эффекты достигаются лучше всего, если полисилоксан имеет преобладающе линейные силоксановые цепи с низкой до средней степенью разветвления. В то время как чисто линейные полисилоксаны обладают маслянистой, а высоко разветвленные силоксаны - твердой смолообразной и хрупкой консистенцией, особенно пригодные полисилоксаны отличаются высокой эластичностью.

Силикатная масса может быть оптимально приспособлена для предусмотренной цели применения посредством добавления различных наполнителей. Вследствие введения высокодисперсных наполнителей между частицами наполнителя остается лишь очень маленькое пространство, которое заполняется связующим. Поэтому силикатная масса свободна от трещин. Предпочтительно размер частиц наполнителя меньше 40 мкм. Данные о размере для шаро- и волокнообразных частиц относятся к их диаметру.

Силикатная масса особенно устойчива по отношению к воздействию кислот, если наполнитель также кислотоустойчив. В качестве кристаллических наполнителей предпочительными являются кварц или силикаты. В качестве аморфного наполнителя предпочтительна стеклянная мука.

Понятно, что в качестве наполнителя могут быть использованы также смеси различных кристаллических и/или аморфных веществ. Посредством выбора пригодных наполнителей можно подобрать термический коэффициент расширения покрытия, образованного из отвержденной силикатной массы, к коэффициенту расширения основы, так что при изменении температуры трещины в покрытии не появятся.

Особенно нерастрескивающаяся силикатная масса с гладкой поверхностью получается, если связующая матрица содержит кристаллический наполнитель из класса слоистых силикатов. Наполнитель может состоять, например, из слюды или из смеси различных слоистых силикатов.

Силикатная масса обладает особенно высокой прочностью на разрыв, если она содержит волокнообразные наполнители.

Для подгонки желаемого цвета силикатная масса может быть окрашена пигментами. В качестве пигментов пригодны минеральные пигменты, как оксид железа или диоксид титана. Понятно, что цветные наполнители, в особенности цветная стеклянная мука, также могут применяться для окрашивания. Также могут применяться органические пигменты, как фталоцианин, хинакридон или подобные, если они вносятся соответственно DE-C 19533081.

Далее описывается предпочтительный способ получения силикатной массы согласно изобретению.

Для получения силикатной массы применяют водную силикатную смесь, которую затем высушивают. Водная силикатная смесь может содержать щелочной кизельзоль с более 25 моль диоксида кремния на моль оксида щелочного металла и с содержанием диоксида кремния в области от 15 до 65 вес.%, предпочтительно от 30 до 60 вес.%, а также при равномерном распределении на 1000 г диоксида кремния 10-150 г связанной силиконсодержащей гидрофобизирующей добавки для образования аморфной связующей матрицы и на 1000 г диоксида кремния от 400 до 7000 г наполнителя с толщиной менее 200 мкм.

Было установлено, что для достижения высокой устойчивости при хранении водной силикатной смеси значение pH кизельзоля должно быть согласовано с долей гидрофобизирующей добавки. При низком содержании гидрофобизирующей добавки кизельзоль может использоваться с 500 моль диоксида кремния на моль оксида щелочного металла. При повышенном содержании гидрофобизирующей добавки доля оксида щелочного металла может быть выше.

Предпочтительным образом частицы кизельзоля характеризуются в среднем удельной поверхностью (BET) в области от 35 до 600 $м^2/г$, предпочтительно от 50 до 300 $м^2/г$. Особенно предпочтительна средняя удельная поверхность (BET) 160 $м^2/г$.

Особенно пригоден кизельзоль, частицы которого характеризуются, по меньшей мере, бимодальным распределением частиц по размерам. Таким способом получается особенно погодоустойчивая силикатная масса.

В качестве пригодного оказался бимодальный кизельзоль, у которого около 40 до 80 вес.% частиц характеризуются удельной поверхностью (BET) в области от 30 до 100 $м^2/г$, и около 20 до 60 вес.% частиц характеризуются удельной поверхностью (BET) в области от 200 до 600 $м^2/г$. Предпочтительным является бимодальный кизельзоль, у которого около 60 вес.% частиц характеризуется удельной поверхностью (BET) 50 $м^2/г$ и около 40 вес.% частиц характеризуется удельной поверхностью (BET) 300 $м^2/г$.

Для получения окрашенной силикатной массы водная силикатная смесь может содержать пигменты. Неорганические пигменты могут вводиться непосредственно в водную силикатную смесь.

Окрашивание органическими пигментами, как фталоцианин, хинакридон или подобные, возможно, если в водную силикатную смесь добавляют органический пигмент, который диспергирован в водной полимерной дисперсии, совместимой с силикатной смесью. В качестве полимерной дисперсии особенно пригодны водные полимерные дисперсии на основе стирол- и/или чистого акрилата. Весовое соотношение органического пигмента к полимеру не должно превышать значение 1. Благодаря связыванию в полимерной дисперсии

RU 2229453 C2

RU 2229453 C2

органический пигмент прочно фиксируется в матрице.

Силикатная масса может служить поверхностным покрытием, например в качестве погодоустойчивого защитного слоя, если вышеописанная водная силикатная смесь наносится на основу и высушивается. Покрытие характеризуется пористостью менее 20%.

Нанесение водной силикатной смеси для покрытия основы может осуществляться посредством намазывания, накатывания, литья, макания или предпочтительно посредством тонкого распыления жидкости. Оптимальные технологические свойства могут достигаться посредством добавления коммерчески доступных добавок, как загуститель, диспергатор, пеногаситель и/или смачивающий агент. При последующем высушивании водная силикатная смесь отверждается до силикатной массы, образующей покрытие. Основа может быть, например, металлом, свежеизготовленным бетоном или твердой минеральной основой, как отвержденный бетон или штукатурка. На пористой поверхности, как пористый бетон, также образуется сплошное покрытие, которое является водоотталкивающим, однако проницаемым для паров воды.

Основа может быть кровельной черепицей. Благодаря низкой температуре при получении силикатной массы она является особенно пригодной для нанесения покрытия на бетонную черепицу. Толщина покрытия может в среднем находиться между 20 мкм и 2 мм, предпочтительно толщина составляет 0,1 мм.

Силикатная масса согласно изобретению также исключительно пригодна для нанесения покрытия на грануляты, пески или наполнители для декоративных целей.

Силикатная масса пригодна не только для нанесения покрытий, но и для многих применений, при которых в настоящее время используют другие материалы, например для наполнения и уплотнения швов или для склеивания строительных материалов. Оказалось, что силикатная масса согласно изобретению, содержащая шамотную муку в качестве наполнителя, может заменить обычную замазку для швов, которая до сих пор применяется при соединении внутренних труб дымовых труб. При этом прежде всего особенно предпочтительно сказывается высокая температурная устойчивость и хорошая кислотоустойчивость отвержденной силикатной массы. Опыты неожиданно показали, что даже после выгорания дымовой трубы, причем температура может достигать вплоть до 1100°C, впредь гарантирована плотность и прочность швов. Для этого применения предпочтительны силикатные массы с малой долей гидрофобизирующей добавки.

Кроме того, силикатная масса может использоваться для декоративных целей или в качестве отделок. Благодаря применению силикатных смесей различных цветов в силикатной массе может быть достигнут мраморный эффект.

Получение силикатных масс согласно изобретению, имеющих различный состав, и их применение описывается посредством последующих 22 примеров исполнения.

Описанные ниже кизельзоли являются продуктами Bayer AG, Leverkusen. При описании полисилоксанов приведены обычные символы для структурных звеньев силикона, такие как, например, описаны в книге: Walter Noll "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie, Weinheim, 1968, Seite 3. "M" обозначают монофункциональные, "D" - дифункциональные, "T" - трифункциональные звенья органополисилоксанов и "Me" метильные группы. Описанные ниже полисилоксановые композиции являются продуктами GE Bayer Silicones GmbH CO KG, Leverkusen.

Пример выполнения 1.

В 360 г водного кизельзоля с содержанием SiO_2 50 вес.%, молярным соотношением 190 моль SiO_2 на моль Na_2O и средним размером частиц с удельной поверхностью (BET) 150 м ^{2}/г с бимодальным распределением частиц по размерам, причем 60 вес.% частиц золя характеризуются удельной поверхностью (BET) 50 м^2/г и 40 вес.% - удельной поверхностью (BET) 300 м^2/г, в качестве пигмента замешивали 20 г красного пигмента оксида железа с размером частиц менее 1 мкм. Затем добавляли в качестве наполнителя 160 г слюды со средним размером частиц 35 мкм и в продолжение 10 мин диспергировали в устройстве-растворителе (Dissolvers) при высокой скорости сдвига от 12 м/с до 15 м/с. Затем добавляли в качестве гидрофобизирующего аддитива 40 г водной дисперсии с содержанием 50 вес.% гидроксифункционального алкилполисилоксана с низкой до средней степенью разветвления и перемешивали при низкой скорости сдвига около 3 м/с. В качестве гидроксифункционального алкилполисилоксана применяли "Baysilone Impragnieremulsion 3657" со структурой $T(Me)_{60}D(Me)_{40}$.

Оказалось, что диспергирование пигмента и наполнителя возможно ускорить при повышенной вязкости. Поэтому в примере выполнения 2 вначале вводили только 2/3 общего количества кизельзоля, и после диспергирования пигмента и наполнителя добавляли оставшуюся треть общего количества кизельзоля.

Пример выполнения 2.

В 240 г водного кизельзоля, описанного в примере выполнения 1, замешивали в качестве пигмента 20 г красного пигмента оксида железа с размером частиц менее 1 мкм. Затем добавляли в качестве наполнителя 160 г слюды со средним размером частиц 35 мкм и в продолжение 5 мин диспергировали в устройстве-растворителе при высокой скорости сдвига от 12 м/с до 15 м/с. Затем добавляли при низкой скорости сдвига около 3 м/с следующие 120 г водного кизельзоля и в качестве гидрофобизирующей добавки 40 г водной дисперсии алкилполисилоксана, описанной в примере выполнения 1, и перемешивали.

В обоих случаях получали седиментационно-устойчивую вязкую силикатную смесь, которая могла храниться в закрытом сосуде более трех месяцев без изменения свойств.

Так как слюда тиксотропна и поэтому

RU 2229453 C2

RU 2229453 C2

действует загущающе, вязкость, желательная для переработки, достигалась с относительно малой долей наполнителя.

В первом испытании покрытия силикатную смесь наносили посредством распылительного пистолета на отвержденную бетонную черепицу в виде тонкого равномерного слоя. Слой был при комнатной температуре уже через 2 ч сухим на ощупь и через около 24 ч при комнатной температуре полностью отвержденным.

Во втором испытании покрытия силикатную смесь наносили посредством распылительного пистолета на неотвержденную бетонную черепицу в виде тонкого равномерного слоя. Полное отверждение слоя следовало совместно с отверждением бетонной черепицы в течение 6 часов при 60°C во влажной атмосфере.

В обоих испытаниях покрытия получали равномерное бездефектное красное покрытие с шелковистым блеском толщиной в среднем 100 мкм. Капли воды стекали с поверхности и практически не проникали в покрытие. Покрытие является погодоустойчивым.

Во всех последующих примерах покрытий силикатную смесь наносили на отвержденную бетонную черепицу.

Пример выполнения 3.

Этот пример выполнения соответствовал примеру выполнения 2, однако в качестве гидрофобизирующей добавки применяли 40 г "Baysilone Impragnieremulsion 3641", водную дисперсию с содержанием 50 вес.% гидроксифункционального алкилполисилоксана со структурой $T(Me)_{87}D(Me)_{10}M(Me)$ 3. Покрытие, получаемое из этой силикатной смеси, было погодоустойчивым, однако несколько менее устойчиво к чередованию мороз - оттепель, чем в примере выполнения 2. Водопоглощение было малым, однако выше, чем в примере выполнения 2.

Пример выполнения 4.

Этот пример выполнения соответствовал примеру выполнения 2, однако в качестве гидрофобизирующей добавки применяли 60 г "Baysilone Impragnieremulsion LD", водную дисперсию с содержанием 33 вес.% метоксифункционального алкилполисилоксана со структурой $T(Me)_nD(Me/Додецил)_n$ с n=1 до 10. Покрытие, полученное из этой силикатной смеси, было погодоустойчивым, однако несколько менее устойчиво к чередованию мороз - оттепель, чем в примере выполнения 2. Водопоглощение было малым, однако выше, чем в примере выполнения 2. Капли воды стекали.

Пример выполнения 5.

Этот пример выполнения соответствовал примеру выполнения 2, однако в качестве гидрофобизирующей добавки применяли 35 г водной дисперсии с содержанием 60 вес.% диметилполисилоксана с вязкостью 500 мПа·с. Покрытие, полученное из этой силикатной смеси, было равноценно покрытию из примера выполнения 2, однако была определена повышенная тенденция к мелению.

Пример выполнения 6 по сравнению с заявкой US 33895956 A.

Этот пример выполнения соответствовал примеру выполнения 2, однако в качестве гидрофобизирующей добавки вместо гидроксифункционального алкилполисилоксана использовали 80 г "Baysilone Impragnieremulsion SK", 25%-ный водный раствор метилсиликоната калия. Покрытие, полученное из этой силикатной смеси, было погодоустойчивым, однако несколько менее устойчиво к чередованию мороз - оттепель, чем в примере выполнения 2. Водопоглощение было малым, однако отчетливо выше, чем в примере выполнения 2.

На основании результатов, полученных в примерах выполнения 2-6, для последующих примеров выполнения применяли гидроксифункциональный алкилполисилоксан со структурой $T(Me)_{60}D(Me)_{40}$, использованный в примерах выполнения 1 и 2.

Примеры выполнения 7-11.

В нижеописанных примерах выполнения 7-11 варьировали долю гидрофобизирующей дисперсии алкилполисилоксана.

Для силикатной смеси применяли такой же водный кизельзоль и такую же водную дисперсию алкилполисилоксана, как в примере выполнения 1. В 2/3 общего количества водного кизельзоля замешивали в качестве пигмента 20 г красного пигмента оксида железа с размером частиц менее 1 мкм. Затем добавляли в качестве наполнителя 400 г кварцевой муки со средним размером частиц 30 мкм и в качестве загустителя 1,4 г Bentone EW фирмы Rheox GmbH, Leverkusen, и в продолжение 5 мин диспергировали в устройстве-растворителе при высокой скорости сдвига от 12 м/с до 15 м/с. Bentone EW представляет собой высоко очищенный слоистый силикат магния. Затем при низкой скорости сдвига около 3 м/с добавляли оставшуюся треть водного кизельзоля и в качестве гидрофобизирующей добавки водную дисперсию алкилполисилоксана и перемешивали.

Пример выполнения 7.

Силикатная смесь содержала 360 г кизельзоля и 40 г дисперсии алкилполисилоксана. Результат такой же, как в примере выполнения 2: отвержденное покрытие показало очень малое водопоглощение и очень отчетливое отекание капель воды. Благодаря другому наполнителю поверхность устойчива к царапанию, однако более матовая, чем в примере выполнения 2.

Пример выполнения 8.

Силикатная смесь содержала 320 г кизельзоля и 80 г дисперсии алкилполисилоксана. Повышенное содержание дисперсии алкилполисилоксана привело для отвержденного покрытия к еще меньшему водопоглощению, однако твердость покрытия была ниже, чем в примере выполнения 7.

Пример выполнения 9.

Силикатная смесь содержала 380 г кизельзоля и 20 г дисперсии алкилполисилоксана. Отвержденное покрытие показало по сравнению с примером выполнения 7 несколько более высокое водопоглощение и отчетливое стекание капель воды.

Пример выполнения 10.

Силикатная смесь содержала 390 г кизельзоля и 10 г дисперсии алкилполисилоксана. Отвержденное

RU 2229453 C2

RU 2229453 C2

покрытие показало по сравнению с примером выполнения 9 еще более высокое водопоглощение и менее отчетливое стекание капель воды.

Пример выполнения 11.

Этот пример выполнения проводили в качестве сравнительного испытания без гидрофобизирующей добавки. Силикатная смесь содержала 400 г кизельзоля и не содержала дисперсию алкилполисилоксана. Отвержденное покрытие поглощало воду, и капли воды не стекали. Покрытие было неустойчивым при испытании на меление.

Примеры выполнения 7-11 показали, что с увеличением содержания алкилполисилоксана твердость и интенсивность окрашивания убывают. Лучший результат достигался согласно примеру выполнения 7.

Пример выполнения 12.

Для силикатных смесей применяли такой же водный кизельзоль и такую же водную дисперсию алкилполисилоксана, как в примере выполнения 1. В 360 г водного кизельзоля замешивали в качестве пигмента 20 г красного пигмента оксида железа с размером частиц менее 1 мкм. Затем добавляли в качестве наполнителя 550 г кварцевой муки со средним размером частиц 30 мкм и в продолжение 10 минут диспергировали в устройстве-растворителе при высокой скорости сдвига от 12 м/с до 15 м/с. Затем замешивали 6 г 50%-ного раствора КОН в качестве разжижителя, так что молярное соотношение составляло 70 моль SiO_2 на моль оксида щелочного металла. Затем добавляли 40 г водной дисперсии алкилполисилоксана и перемешивали при низкой скорости сдвига около 3 м/с. Полученное таким образом покрытие было минерально-матовым и очень устойчивым.

Пример выполнения 13.

Для силикатных смесей применяли тот же водный кизельзоль и ту же водную дисперсию алкилполисилоксана, что и в примере выполнения 1. В 360 г водного кизельзоля замешивали в качестве пигмента 20 г красного пигмента оксида железа с размером частиц менее 1 мкм. Затем добавляли в качестве наполнителя 550 г кварцевой муки со средним размером частиц 30 мкм и в продолжение 10 мин диспергировали в устройстве-растворителе при высокой скорости сдвига от 12 м/с до 15 м/с. Затем замешивали 10 г 50%-ного раствора КОН в качестве разжижителя, так что молярное соотношение составляло 50 моль SiOa на моль оксида щелочного металла. Затем добавляли 40 г водной дисперсии алкилполисилоксана и перемешивали при низкой скорости сдвига около 3 м/с. Полученное таким образом покрытие было минерально-матовым и очень устойчивым.

Пример выполнения 14.

Для силикатных смесей применяли тот же водный кизельзоль и ту же водную дисперсию алкилполисилоксана, что и в примере выполнения 1. В 360 г водного кизельзоля замешивали в качестве пигмента 20 г красного пигмента оксида железа с размером частиц менее 1 мкм. Затем добавляли в качестве наполнителя 140 г слюды со средним размером частиц 35 мкм и в продолжение 10 мин диспергировали в устройстве-растворителе при высокой скорости сдвига от 12 м/с до 15 м/с. Затем замешивали 21 г 50%-ного раствора КОН в качестве разжижителя, так что молярное соотношение составляло 26 моль SiO_2 на моль оксида щелочного металла. Затем добавляли 40 г водной дисперсии алкилполисилоксана и перемешивали при низкой скорости сдвига около 3 м/с. Получали относительно жидкотекучую силикатную смесь. Полученное таким образом покрытие обладало сильным шелковистым блеском.

Пример выполнения 15.

Силикатная смесь соответствовала примеру выполнения 7, однако, в качестве загустителя применяли 0,5 г кельзана (Kelzan) фирмы Monsanto, Hamburg, заменяющего Bentone EW. Кельзан является органическим загустителем. Молярное соотношение составляло 190 моль SiO_2 на моль Na_2O. По сравнению с неорганическим загустителем, использованным в примере выполнения 7, равная вязкость силикатной смеси достигалась при меньшей добавке загустителя.

Пример выполнения 16.

Для силикатных смесей применяли тот же водный кизельзоль и ту же водную дисперсию алкилполисилоксана, что и в примере выполнения 1. В 380 г водного кизельзоля замешивали в качестве пигмента 20 г красного пигмента оксида железа с размером частиц менее 1 мкм. Затем добавляли в качестве наполнителя 360 г кварцевой муки со средним размером частиц 30 мкм и 40 г волокон воластонита (Woilastonit) с диаметром менее 200 мкм игольчатой формы и в продолжение 10 мин диспергировали в устройстве-растворителе при высокой скорости сдвига от 12 м/с до 15 м/с. Длина волокон воластонита равнялась более чем 20-кратному диаметру. Затем добавляли в качестве гидрофобизирующей добавки 20 г водной дисперсии алкилполисилоксана и перемешивали при низкой скорости сдвига около 3 м/с. Полученное из этой силикатной смеси покрытие показало вследствие усиления волокнами особенно высокую морозоустойчивость.

Пример выполнения 17.

В 380 г водного кизельзоля с содержанием SiO_2 30 вес.%, молярным соотношением 148 моль SiO_2 на моль Na_2O и средним размером частиц с удельной поверхностью (BET) 300 м ^{2}/г замешивали в качестве пигмента 20 г красного пигмента оксида железа с размером частиц менее 1 мкм. Затем добавляли в качестве наполнителя 500 г кварцевой муки со средним размером частиц 30 мкм и в качестве загустителя 1 г Bentone EW и в продолжение 10 мин диспергировали в устройстве-растворителе при высокой скорости сдвига от 12 м/с до 15 м/с. Затем добавляли в качестве гидрофобизирующей добавки 20 г водной дисперсии алкилполисилоксана, описанной в примере 1, и перемешивали при низкой скорости сдвига около 3 м/сек. Применение очень высокодисперсного кизельзоля с лишь 30%-ным содержанием твердого вещества в соединении с высокой долей наполнителя дало минерально-матовое покрытие.

Пример выполнения 18.

В 240 г водного кизельзоля с содержанием SiO_2 50 вес.%, молярным соотношением 344

RU 2229453 C2

RU 2229453 C2

моль SiO_2 на моль Na_2O и средним размером частиц с удельной поверхностью (BET) 140 м ^{2}/г с тримодальным распределением частиц по размерам, причем 60 вес.% частиц золя характеризовались удельной поверхностью (BET) 50 м^2/г, 30 вес.% - удельной поверхностью (BET) 200 м^2/г и 10 вес.% - удельной поверхностью (BET) 500 м^2/г, замешивали в качестве пигмента 20 г красного пигмента оксида железа с размером частиц менее 1 мкм. Затем добавляли в качестве наполнителя 400 г кварцевой муки со средним размером частиц 30 мкм и в качестве загустителя 1,4 г Bentone EW и в продолжение 5 мин диспергировали в устройстве-растворителе при высокой скорости сдвига от 12 м/с до 15 м/с. Затем при низкой скорости сдвига около 3 м/с добавляли следующие 140 г водного кизельзоля и в качестве гидрофобизирующей добавки 20 г водной дисперсии алкилполисилоксана, описанной в примере 1, и перемешивали. Применение тримодального кизельзоля с содержанием твердого вещества 50% и относительно высоким мольным соотношением SiO_2 к Na_2O привело после отверждения к слабо-блестящему покрытию, особенно устойчивому к истиранию в испытании на меление.

Пример выполнения 19.

В 240 г водного кизельзоля с содержанием SiO_2 55,5 вес.%, молярным соотношением 172 моль SiO_2 на моль Na_2O и средним размером частиц с удельной поверхностью (BET) 140 м ^{2}/г с бимодальным распределением частиц по размерам, причем 70 вес.% частиц золя характеризовались удельной поверхностью (BET) 50 м^2/г и 30 вес.% удельной поверхностью (BET) 200 м^2/г, замешивали в качестве пигмента 20 г красного пигмента оксида железа с размером частиц менее 1 мкм. Затем добавляли в качестве наполнителя 320 г кварцевой муки со средним размером частиц 30 мкм и в продолжение 5 мин диспергировали в устройстве-растворителе при высокой скорости сдвига от 12 м/с до 15 м/с. Затем при низкой скорости сдвига около 3 м/с добавляли следующие 120 г водного кизельзоля и в качестве гидрофобизирующей добавки 40 г дисперсии алкилполисилоксана, описанной в примере 1, и перемешивали. Применение бимодального кизельзоля с содержанием твердого вещества 55,5% и относительно малой долей наполнителя дало после отверждения особенно сильно блестящее покрытие.

Пример выполнения 20.

Для силикатных смесей применяли тот же водный кизельзоль и ту же водную дисперсию алкилполисилоксана, как и в примере выполнения 1. В 360 г водного кизельзоля примешивали 40 г не покрытого оболочкой белого пигмента Bayertitan A (Bayer AG, Leverkusen) с содержанием диоксида титана 99% и размером частиц менее 1 мкм. Затем в качестве наполнителя добавляли 360 г известковой муки Calibrite SL фирмы Omya, Koln, со средним размером частиц 20 мкм и 40 г слюды со средним размером частиц 35 мкм, а также 2 г кельцана (Kelcan) и 2 г Bentone EW и в продолжение 5 мин диспергировали в устройстве-растворителе при высокой скорости сдвига от 12 м/с до 15 м/с. Затем при низкой скорости сдвига около 3 м/с добавляли 40 г водной дисперсии алкилполисилоксана и перемешивали. Эта силикатная смесь применялась в качестве фасадной краски и давала интенсивно белое, минерально-матовое, устойчивое к мелению и погодоустойчивое покрытие цементной штукатурки.

Пример выполнения 21.

Для силикатных смесей применяли тот же водный кизельзоль и ту же водную дисперсию алкилполисилоксана, как и в примере выполнения 1. К 380 г водного кизельзоля в качестве наполнителя добавляли 1060 г кварцевой муки со средним размером частиц 30 мкм и 160 г Mikrosilika UP 983 фирмы Elkem GmbH, Dusseldorf, со средним размером частиц менее 45 мкм, и в продолжение 5 минут диспергировали в устройстве-растворителе при высокой скорости сдвига от 12 м/с до 15 м/с. Затем добавляли 20 г водной дисперсии алкилполисилоксана и перемешивали при низкой скорости сдвига около 3 м/с. Эта силикатная масса с очень высоким содержанием твердого вещества применялась в качестве вязкой хорошо текучей заливочной массы для получения массивных формованных тел. Получали твердые плитообразные монолитные формованные тела, которые точно передавали контуры заливочной формы, не имели трещин и характеризовались очень малой пористостью.

Пример выполнения 22.

К 400 г бимодального кизельзоля, описанного в примере выполнения 1, содержащего 5% этиленгликоля для улучшения технологических свойств и устойчивости при хранении при низких температурах до -5°C, добавляли в качестве наполнителя 900 г шамотовой муки с размером частиц менее 100 мкм и в качестве загустителя 2,4 г Bentone EW и в продолжение 5 минут диспергировали в устройстве-растворителе при высокой скорости сдвига от 12 м/с до 15 м/с. Затем добавляли 20 г водной дисперсии алкилполисилоксана, описанной в примере выполнения 1, и перемешивали при низкой скорости сдвига около 3 м/с. Силикатная масса, полученная таким образом, представляет собой вязкую пасту, которая, например, может перерабатываться шпателем. Эта паста в особенности пригодна для связи шамотных внутренних труб при соединении дымовых труб в домах.

На два разделенных по длине пополам отрезков шамотных труб с диаметром 170 мм и толщиной стенки 15 мм наносили тонким слоем на каждый торец вышеописанную силикатную массу, отрезки трубы прижимали друг к другу торцами и сбоку снаружи смазывали силикатной массой.

После сушки в течение 24 часов при комнатной температуре была определена разрушающая нагрузка более 1500 Н в трех точках испытуемого изгиба на 250 мм пролета. Прочность соединения явно не нарушается ни при хранении в воде, ни при накаливании при температуре 1100°C. Соединение кислотоустойчиво.

Формула изобретения:

1. Силикатная масса, которая имеет, по меньшей мере, одну аморфную связующую

RU 2229453 C2

RU 2229453 C2

матрицу, содержащую оксид щелочного металла и диоксид кремния, причем оксид щелочного металла является оксидом лития, натрия и/или калия, причем аморфная связующая матрица содержит на моль оксида щелочного металла более 25 моль диоксида кремния, силикатная масса содержит на 1000 г диоксида кремния от 400 до 7000 г наполнителя и аморфная связующая матрица содержит при равномерном распределении на 1000 г диоксида кремния от 10 до 150 г связанного гидроксифункционального алкилполисилоксана.

2. Силикатная масса по п.1, отличающаяся тем, что алкилполисилоксан является смолой, которая характеризуется высокой долей линейных силоксановых цепей с низкой до средней степенью разветвления.

3. Силикатная масса по п.1 или 2, отличающаяся тем, что наполнитель является кислотоустойчивым.

4. Силикатная масса по одному из пп.1-3, отличающаяся тем, что наполнитель является кристаллическим, предпочтительно кварцем или силикатом.

5. Силикатная масса по одному из пп.1-3, отличающаяся тем, что наполнитель является аморфным, предпочтительно стеклянной мукой.

6. Силикатная масса по одному из пп.1-5, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит пигменты.

7. Способ получения силикатной массы по одному из пп.1-8, характеризующийся тем, что используют и высушивают водную силикатную смесь, причем водная силикатная смесь содержит щелочной кизельзоль с более чем 25 моль диоксида кремния на моль оксида щелочного металла и с содержанием диоксида кремния от 15 до 65 вес.%, предпочтительно от 30 до 60 вес.%, а также при равномерном распределении на 1000 г диоксида кремния от 10 до 150 г связанного гидроксифункционального алкилполисилоксана для образования аморфной связующей матрицы и на 1000 г диоксида кремния от 400 до 7000 г наполнителя, частицы которого имеют размер менее 200 мкм.

8. Способ получения силикатной массы по п.7, отличающийся тем, что частицы кизельзоля в среднем характеризуются удельной поверхностью - BET от 35 до 600 м ^{2}/г, предпочтительно от 50 до 300 м^2/г.

9. Способ получения силикатной массы по п.7 или 8, отличающийся тем, что частицы кизельзоля характеризуются, по меньшей мере, бимодальным распределением частиц по размерам.

10. Способ получения силикатной массы по п.9, отличающийся тем, что около от 40 до 80 вес.% частиц характеризуются удельной поверхностью - BET от 30 до 100 м^2/г и около от 20 до 60 вес.% частиц характеризуются удельной поверхностью - BET от 200 до 600 м^2/г.

11. Способ получения силикатной массы по одному из пп.7-10, отличающийся тем, что водная силикатная смесь дополнительно содержит пигмент.

12. Применение силикатной массы по одному из пп.1-6, характеризующееся тем, что водная силикатная смесь наносится на основу в качестве покрытия и высушивается.

13. Применение силикатной массы по п.12, отличающееся тем, что основой является кровельная черепица.

14. Применение силикатной массы по п.12 или 13, отличающееся тем, что толщина покрытия составляет в среднем между 20 мкм и 2 мм, предпочтительно 0,1 мм.

RU 2229453 C2

RU 2229453 C2