[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C04B 28/24
C04B 12/04 C04B 41/68
//(C04B28/24,
14:04 24:42)C04B111:21

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00807174.8

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1183056C

[22] 申请日 2000.5.3 [21] 申请号 00807174.8
[30] 优先权
[32] 1999. 5. 7 [33] EP [31] 99109016.8
[86] 国际申请 PCT/EP2000/003950 2000.5.3
[87] 国际公布 WO2000/068163 德 2000.11.16
[85] 进入国家阶段日期 2001.11.5
[71] 专利权人 拉法奇屋面材料技术中心有限公司
地址 德国上乌瑟尔
[72] 发明人 A·德雷克斯勒 J·克莱因
S·梅克勒因 D·纽伯特
A·赖斯尔 K·-H·凯斯勒
P·舍贝尔 G·瓦格纳
审查员 田丽丽
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 硅酸盐材料

[57] 摘要

本发明涉及含有非晶态粘结剂基质的硅酸盐材料。上述的粘结剂基质含有至少一种碱金属氧化物和二氧化硅。上述的碱金属氧化物是氧化锂、氧化钠和/或氧化钾。为了由储存在密封容器中至少三个月不会影响性能的稳定硅酸盐混合物，制成适用于成形体和涂层的耐候、耐酸和耐温硅酸盐材料，该非晶态粘结剂基质推荐含有 25 摩尔以上的二氧化硅/摩尔碱金属氧化物，所述的非晶态粘结剂基质还均匀分布地含有 10－150 克粘结的含硅疏水添加剂/1000 克二氧化硅，所述的硅酸盐材料还含有 400－7000 克颗粒厚度小于 200 微米的填料/1000 克二氧化硅。含有大部分直硅氧烷链且有低到中等支化度的羟基官能烷基聚硅氧烷建议，用作疏水添加剂。

ISSN1008-4274

1. 硅酸盐材料，它至少含有一种含碱金属氧化物和二氧化硅的非晶态粘结剂基质，所述的碱金属氧化物是氧化锂、氧化钠和/或氧化钾，其特征在于，所述的非晶态粘结剂基质含有 25-500 摩尔的二氧化硅/摩尔碱金属氧化物，所述的非晶态粘结剂基质还均匀分布地含有 10-150 克粘结的羟基官能烷基聚硅氧烷/1000 克二氧化硅，所述的硅酸盐材料还含有 400-7000 克颗粒厚度小于 200 微米的填料/1000 克二氧化硅。

2. 如权利要求 1 所述的硅酸盐材料，其特征在于所述的聚硅氧烷是包含直硅氧烷链的树脂。

3. 如权利要求 1 所述的硅酸盐材料，其特征在于所述的填料是耐酸的。

4. 如权利要求 1 或 3 所述的硅酸盐材料，其特征在于所述的填料是晶体。

5. 如权利要求 4 所述的硅酸盐材料，其特征在于所述的填料是石英或硅酸盐。

6. 如权利要求 1 或 3 所述的硅酸盐材料，其特征在于所述的填料是非晶态的。

7. 如权利要求 6 所述的硅酸盐材料，其特征在于所述的填料是玻璃粉末。

8. 如权利要求 1 所述的硅酸盐材料，其特征在于它还含有颜料。

9. 如权利要求 1 所述的硅酸盐材料的制造方法，其特征在于使用含水的硅酸盐混合物，并进行干燥，所述的含水硅酸盐混合物含有碱性硅溶胶、10-150 克均匀分散的可粘结形成非晶态粘结剂基质的羟基官能烷基聚硅氧烷/1000 克二氧化硅和 400-7000 克颗粒厚度小于 200 微米的填料/1000 克二氧化硅，所述的碱性硅溶胶含有 25-500 摩尔的二氧化硅/摩尔碱金属氧化物，该碱性硅溶胶中二氧化硅的含量为 15-65％重量。

10. 如权利要求 9 所述的硅酸盐材料的制造方法，其特征在于所述碱性硅溶胶中二氧化硅的含量为 30-60％重量。

11. 如权利要求 9 所述的硅酸盐材料的制造方法，其特征在于所述硅溶胶颗粒的平均比表面积为 35-600 米^2/克。

12. 如权利要求 11 所述的硅酸盐材料的制造方法，其特征在于所述硅溶胶颗粒的平均比表面积为 50-300 米^2/克。

13. 如权利要求 9 或 11 所述的硅酸盐材料的制造方法，其特征在于所述

的硅溶胶颗粒至少具有双峰颗粒分布。

14. 如权利要求 13 所述的硅酸盐材料的制造方法，其特征在于 40-80％重量颗粒的比表面积为30-100米^2/克，20-60％重量颗粒的比表面积为200-600米^2/克。

15. 如权利要求 9 所述的硅酸盐材料的制造方法，其特征在于所述的含水硅酸盐混合物还含有颜料。

16. 如权利要求 1 所述的硅酸盐材料的应用，其特征在于将含水硅酸盐混合物作为涂层涂覆在基底上，并进行干燥。

17. 如权利要求 16 所述的硅酸盐材料的应用，其特征在于所述的基底是屋面瓦。

18. 如权利要求 16 或 17 所述的硅酸盐材料的应用，其特征在于所述涂层的平均厚度为 20 微米至 2 毫米。

19. 如权利要求 18 所述的硅酸盐材料的应用，其特征在于所述的涂层的平均厚度是 0.1 毫米。

硅酸盐材料

本发明涉及一种硅酸盐材料及其优选的制造方法。该硅酸盐材料至少含有一种含碱金属氧化物和二氧化硅的非晶态粘结剂基质，上述的碱金属氧化物是氧化锂、氧化钠和/或氧化钾。

这种硅酸盐材料例如可用于涂覆建筑构件，特别是屋面波形瓦。为了避免风化和获得一种美感外观，在混凝土屋面瓦片(即混凝土波形瓦片)表面涂覆涂料。在时间的进程中，波形瓦片上的涂层受到气候的严重侵蚀。在夏天，阳光强烈照射可使瓦片表面的温度上升到 80°C 左右，而在冬天，严寒天气会将温度降至最低零下 30°C。霜冻和降露的交替以及酸雨的侵蚀是严重的。

DE 2539718B2 揭示了一种用含硅酸盐和/或磷酸盐的釉状涂料，借助于含常规添加剂的无机粘合剂，涂覆在预制建筑构件上的方法。在该方法中，由无机粘合剂、水和常规添加剂制备可模塑的组合物，将其成形为建筑构件，在该预成形的建筑构件上涂覆含水浆料薄层，然后进行固化。上述的含水浆料含有水玻璃和/或磷酸盐和金属氧化物，如有需要，还可含有颜料和填料。在上述的组合物中混合入相对于无机粘合剂(或在灰砂砖时，相对于粘合剂和添加剂物质总量)最小量为 0.5%重量的可溶无机盐。将以 190-400 克/平方米的用量涂覆在预制建筑构件上的上述含水浆料，转化成凝胶状的非流动状态，然后将预制的建筑构件和涂层一起固化。为了便于涂覆，上述含水碱性浆料含有 42-63%摩尔 SiO_2、11-27%摩尔碱金属氧化物和 19-42%金属氧化物，以各组分的总重量为基准。加入浆料的金属氧化物，例如是 ZnO、MgO、PbO、CaO、B_2O_3和/或 Al_2O_3。

二氧化硅与碱金属氧化物的摩尔比为 1.56-3.82。为了将这种浆料转化成凝胶状的非流动状态，需加入可溶的无机盐。按照上述的方法，将该浆料涂覆在预制建筑构件上，一起放在高温压力釜中加压固化或进行常压纯热处理法固化。

EP0247910 公开了一种无机硅酸盐涂料。按固体计，它的粘合剂基质含有约 100 重量份硅酸钾、约 10-40 重量份二氧化硅细颗粒和约 15-100 重量份珠光颜料。当使用二氧化硅与碱金属氧化物的摩尔比为 3.95 的水玻璃时，涂料

中二氧化硅与碱金属氧化物的摩尔比可高达 6.15。制造涂覆构件的方法描述为将该涂料组合物涂敷在基底上，然后加热至 200-400°C 的温度进行固化。

美国专利 2956958 揭示了一种胶态二氧化硅颗粒(特别是硅溶胶)的含水混合物。该混合物含有 1 重量份直径大于 50 纳米和平均直径 D 为 50-150 纳米的颗粒、x 重量份(x=0-0.07)直径为 0.25-0.4D 的颗粒和 0.04 至 0.4-x 重量份直径为 4 纳米-0.25D 的颗粒。这些颗粒是球形非晶态二氧化硅颗粒。由上述的混合物制造经干燥的成形构件，优选是涂层。由于使用颗粒直径明显不同的硅溶胶，所以得到密度特别高的干燥组合物。干燥在 110-400°C 温度下进行。

WO 95/27139-A1 揭示了一种硅酸盐材料。该硅酸盐材料至少含一种内有碱金属氧化物和二氧化硅的非晶态粘结剂基质，且还含有选自氧化铝、氧化钙、二氧化钛、氧化镁、二氧化锆和/或氧化硼的氧化物。该非晶态粘结剂基质中，每摩尔碱金属氧化物含有 4-25 摩尔二氧化硅。该碱金属氧化物是氧化锂、氧化钠和/或氧化钾。此外，该非晶态粘结剂基质中，每 100 摩尔二氧化硅内还均匀分布有高达 80 摩尔氧化铝和/或高达 45 摩尔氧化钙、二氧化钛、氧化镁、二氧化锆和/或氧化硼。通过固化由固体含量为 30-70%重量的强碱性硅溶胶制成的含水硅酸盐混合物，形成这种硅酸盐材料。制成后，这种硅酸盐混合物非常迅速地固化形成硅酸盐材料。因此，这种混合物是不能稳定储存的。

EP 0687657B 公开了一种聚硅氧烷组合物及其制造方法和作为涂料的用途。该制造方法是通过干燥含水分散剂和如下组分的混合物进行的：

A)10-60%重量至少一种聚硅氧烷树脂，

B)5-65%重量至少一种硅溶胶型胶态硅酸，

C)5-80%重量至少一种无机颜料和/或无机填料物质，和

D)0-30%重量一种其它添加剂或一种由几种添加剂组成的混合物，按活性剂计，A)、B)、C)和 D)组分的总量为 100%重量。

美国专利 3895956A 揭示了一种具有较低透水性的无机涂料组合物。该涂料组合物包括：

5-700 重量份无机填料，

0.1-30 重量份可溶胀于水中的硅酸镁或膨润土，

0.1-50 重量份水溶性防水物质，

0.01-10 重量份有机增粘剂，和

100 重量份硅溶胶，其中硅酸盐的含量为 3-50%重量，且含有至少一种碱性组分，SiO_2 与 M_2O 之比大于 4，M_2O 表示碱金属氧化物、半水合铵、半水合胺、半水合季铵、半水合胍或半水合肼。

由于聚硅氧烷树脂的含量高，它在干燥混合物中形成将其它组分粘合在一起的连续相。

本发明的任务是提供一种能形成成形体和基底涂层的硅酸盐材料。这种硅酸盐材料不仅能耐气候，特别是耐霜冻和下露交替过程中气候的侵蚀，而且还能耐酸的侵蚀。可以用简单的方法涂覆这种涂料，且能在低 100°的温度下进行固化。用于制备这种硅酸盐材料的硅酸盐混合物应能密闭的容器中稳定储存至

少三个月，而不会降低其性能。

上述的任务可通过本发明的如下内容加以解决，即上述的非晶态粘结剂基质中含有25摩尔以上的二氧化硅/摩尔碱金属氧化物，所述的非晶态粘结剂基质还均匀分布地含有10-150克粘结的含硅疏水添加剂/1000克二氧化硅，上述的硅酸盐材料还含有400-7000克颗粒厚度小于200微米的填料/1000克二氧化硅。

本申请中命名的碱金属氧化物，是指硅酸盐分析中常见的以其氧化物计量的金属含量，尽管这种金属实际上以硅酸盐之类化合物形式存在。

上述粘结剂基质的很大部分是二氧化硅，即25摩尔以上的二氧化硅/摩尔碱金属氧化物，较好为50-500摩尔二氧化硅/摩尔碱金属氧化物。因此，本发明的硅酸盐材料非常能耐本发明任务部分所述的侵蚀，而且还可以含水硅酸盐混合物的形式涂覆在基底上。由于碱金属的含量低，用于制造硅酸盐材料的硅酸盐混合物能在密闭容器中稳定储存六个月以上的时间，而不会降低其性能。除去水时，该硅酸盐混合物在室温下不需要化学固化剂就可固化成水不溶性的固态硅酸盐材料。然而，如果需要快速固化，可以加入化学固化剂。

加入少量的疏水添加剂就已大大降低固化硅酸盐材料的吸水性，改善耐候性以及使填料与可能加入固化硅酸盐材料中的颜料良好粘结。在染色技术中常见的粉化试验中，即用布擦拭表面时，即使在暴露于气候中以后，也没有在布上发现痕量颜料和/或填料的残留物。由于疏水添加剂的含量低，二氧化硅总是在粘合剂基质中形成连续相。

上述含硅疏水添加剂最好含有能将其结合到粘结剂基质中的活性基团。建议采用某种聚硅氧烷充当活性基团。

如果含有活性基团，聚硅氧烷能非常牢固和永久地结合到粘合剂基质中。特别优选的是含有烷氧基和/或羟基的烷基聚硅氧烷。

如果聚硅氧烷主要含有具有低到中等支化度的直硅氧烷链，则最能获得上述的有益效果。在纯直链聚硅氧烷具有油状稠度的同时，高度支化的聚硅氧烷还具有硬树脂状的脆性稠度，故特别合适的聚硅氧烷的特点是高的柔软性。

通过加入各种填料，上述的硅酸盐材料特别适合于所需的应用目的。由于使用细颗粒的填料，在填料颗粒之间仅有很小的空隙被粘结剂填充，因此，这种硅酸盐材料不会开裂。填料颗粒的厚度优选小于40毫米。对于球状和纤维状颗粒，填料颗粒的厚度是指它们的直径。

如果填料也能耐酸，则该硅酸盐材料特别能耐酸的侵蚀。对于晶态填料，优选的是石英或硅酸盐。玻璃粉末是优选的非晶态填料。

可以理解，不同晶态物质和/或非晶态物质的混合物也可用作填料。通过选择合适的填料，可以把由固化硅酸盐材料形成的涂层的热膨胀系数适应于基底的热膨胀系数，从而在温度变化时不会使涂层产生裂缝。

如果粘合剂基质含有层化硅酸盐类晶态填料，则可获得表面光滑和完全没有裂缝的硅酸盐材料。这种填料，例如可以是云母或不同层化硅酸盐的混合物组成。

如果硅酸盐材料含有纤维状的填料，则它的拉伸强度特别高。

为了适合所需的颜色，可以用颜料对硅酸盐材料进行染色。合适的颜料是氧化铁或二氧化钛之类的矿物颜料。可以理解，彩色填料，特别是彩色玻璃粉末也可用于染色。如果按 DE-C 19533081 加入，可以使用酞菁和喹吖啶之类的有机颜料。

下面描述本发明的硅酸盐材料的制备方法。

制备硅酸盐材料，采用含水硅酸盐混合物，然后将其干燥。该含水硅酸盐混合物含有碱性硅溶胶、10-150 克均匀分散的可用于粘结形成非晶态粘合剂基质的含硅疏水添加剂/1000 克二氧化硅和 400-7000 克颗粒厚度小于 200 微米的填料/1000 克二氧化硅。上述的碱性硅溶胶含有 25 摩尔以上的二氧化硅/摩尔碱金属氧化物，该碱性硅溶胶中二氧化硅的含量为 15-65％重量，较好为 30-60％重量。

现已发现，为了获得含水硅酸盐混合物的高储存稳定性，必须将硅溶胶的 pH 值与疏水添加剂部分相一致。当疏水添加剂含量低时，可以使用含 500 摩尔二氧化硅/摩尔碱金属氧化物的硅溶胶。当疏水添加剂含量高时，碱金属氧化物的含量可以高一些。

上述硅溶胶颗粒的平均比表面积(BET)为 35-600 米^2/克，优选为 50-300 米^2/克，160 米^2/克为最佳。

特别合适的是颗粒至少有双峰颗粒分布的硅溶胶。这样，可以得到耐候性特别好的硅酸盐材料。

现已发现，约 40-80％重量颗粒的比表面积(BET)为 30-100 米^2/克和约 20-60％重量颗粒的比表面积(BET)为 200-600 米^2/克的双峰硅溶胶是合适的。优选的是约 60％重量颗粒的比表面积(BET)为 50 米^2/克和约 40％重量颗粒的

比表面积(BET)为 300 米^2/克的双峰硅溶胶。

为了制造彩色的硅酸盐材料，该含水硅酸盐混合物可含有颜料。无机颜料可直接加入该含水硅酸盐混合物中。

如果加入含水硅酸盐混合物中的有机颜料可分散在与该硅酸盐混合物相容的聚合物水分散体中，则可以用酞菁和喹吖啶之类的有机颜料进行染色。特别合适的聚合物分散体是基于苯乙烯和/或纯丙烯酸酯的聚合物水分散体。有机颜料与聚合物的重量比应不超过 1.由于结合到聚合物分散体中，该有机颜料永久性地固定在基质中。

如果将上述的含水硅酸盐混合物涂覆在基底上并加以干燥，该硅酸盐材料可用作表面涂层，例如耐候的保护层。该涂层的孔隙率小于 20%。

可以用刷涂法、辊涂法、浇注法、浸渍法或优选用喷涂法将上述含水硅酸盐混合物涂覆在基底上。通过加入增稠剂、辅助分散剂、消泡剂和/或润湿剂之类的市售添加剂，可以获得最佳的加工性能。在随后的干燥过程中，该含水硅酸盐混合物固化形成硅酸盐材料，从而形成涂层。上述的基底可以例如是金属、未凝结混凝土或硬质矿物基底，如固化混凝土或石膏。在多孔的表面上，如泡沫灰浆层的表面上，也可以形成密封涂层。这种涂层是防水的，但能透过水蒸汽。

基底可以是屋面波形瓦。由于可以在低温下形成硅酸盐材料，所以它特别适用于涂覆混凝土屋面瓦片。涂层的平均厚度可以为 20 微米至 2 毫米，优选为 0.1 毫米。

为了装饰起见，本发明的硅酸盐材料也非常适用于涂覆颗粒、砂子或填料。

本发明的硅酸盐材料不仅适用作涂料，而且适用于目前使用其它材料的许多用途，例如用于填充和密封接缝或粘接建筑材料。现已发现，含有粉碎熟耐火土涂料的本发明硅酸盐材料可以代替用于填充烟囱内管敷设时的常规接缝/间隙填充组合物。在这种情况下，本发明固化硅酸盐材料的耐高温性和耐酸性起着特别有益的作用。试验令人惊奇地表明，内温高达 1000°C 的烟囱烧坏后，仍能保持接缝的坚固性和强度。对于这些用途，含有少量疏水添加剂的硅酸盐材料是优选的。

另外，该硅酸盐材料可用于获得装饰或装潢效果。通过使用有不同颜色的硅酸盐混合物，可以在硅酸盐材料中获得大理石状的效果。

下面参照 22 个实施例说明不同组成的本发明硅酸盐材料的制备方法及其用途。

下述的硅溶胶是 Bayer AG, Leverkusen 的产品。在对聚硅氧烷的描述中，使用硅结构单元中常用的符号，如在 Walter Noll 所著的“硅的化学和技术”,Verlag Chemie, Weinheim, 1968, 第 3 页中所述的符号。"M"表示有机聚硅氧烷的单官能单元，"D"表示有机聚硅氧烷的二官能单元，"T"表示有机聚硅氧烷的三官能单元，"Me"表示甲基。下述的聚硅氧烷制品是 GE Bayer Silicones GmbH & CO KG, Leverkusen 的产品。

实施例 1

在 360 克硅水溶胶中搅拌入 20 克粒度小于 1 微米的红色氧化铁颜料。上述硅水溶胶中，SiO_2的含量为 50%重量，SiO_2与 Na_2O 的摩尔比为 190:1，该硅水溶胶具有比表面积(BET)为 150 米^2/克的平均粒度和双峰粒度分布，其中 60%重量颗粒的比表面积(BET)为 50 米^2/克和约 40%重量颗粒的比表面积(BET)为 300 米^2/克。然后加入 160 克平均粒度为 35 微米的云母填料，用溶解器在 12-15 米/秒的高剪切速度下分散 10 分钟。然后加入疏水添加剂，即 40 克低到中等支化度的羟基官能烷基聚硅氧烷含量为 50%重量的水分散体，并在 3 米/秒的低剪切速度下均匀混合。具有 $T(Me)_{60}D(Me)_{40}$ 结构的"Baysilone Impragnieremulsion 3657"用作上述的羟基官能烷基聚硅氧烷。

现已发现，在较高的粘度下可以更快地分散颜料和填料。因此在实施例中，开始先仅加入硅溶胶总量的 2/3 在分散颜料和填料后，再加入硅溶胶总量中其余 1/3。

实施例 2

在 240 克实施例 1 所述的硅水溶胶中搅拌入 20 克粒度小于 1 微米的红色氧化铁颜料。然后加入 160 克平均粒度为 35 微米的云母填料，用溶解器在 12-15 米/秒的高剪切速度下分散 5 分钟。然后在约 3 米/秒的低剪切速度下再加入 120 克硅水溶胶和 40 克实施例 1 所述的烷基聚硅氧烷水分散体(作为疏水添加剂)，并均匀混合。

在上述两个实施例中，都制得了沉淀稳定的粘性硅酸盐混合物。这种混合

物在密封容器中可以储存三个月以上，而不会改变性能。

由于云母具有触变和增稠作用，加入较少量的填料可获得有利于操作的粘度。

在第一种涂料试验中，用喷枪将硅酸盐混合物喷涂在固化的混凝土屋面瓦片上，形成均匀的薄层。室温下 2 小时后，这种涂层已经干燥，可以触摸，室温下约 24 小时后完全固化。

在第二种涂料试验中，用喷枪将硅酸盐混合物喷涂在未固化的混凝土屋面瓦片上，形成均匀的薄层。在 60°C 的潮湿气氛下 6 小时内，涂层和混凝土屋面瓦片一起完全固化。

在这两种涂料试验中，都制得平均厚度为 100 微米的均匀、无缺陷、红色并带有丝状珠光的涂层。水滴从该表面上滚落，且基本上没有渗透入涂层中。该涂层是耐候的。

在以下所有的涂料试验中，将硅酸盐混合物涂覆在固化混凝土屋面瓦片上。

实施例 3

本实施例相应于实施例 2，所不同的是将 40 克"Baysilone Impragnieremulsion 3641"，一种具有 $T(Me)_{87}D(Me)_{10}M(Me)_3$ 结构的羟基官能烷基聚硅氧烷的含量为 50%重量的水分散体用作疏水添加剂。用这种硅酸盐混合物制成的涂层是耐候的，但在冰冻和融化循环过程的稳定性比实施例 2 差。它的吸水性低，但高于实施例 2。

实施例 4

本实施例相应于实施例 2，所不同的是将 40 克"Baysilone Impragnieremulsion LD"，一种具有 $T(Me)_nD(Me/十二烷基)_n(n=1-10)$ 结构的甲氧基官能烷基聚硅氧烷的含量为 33%重量的水分散体用作疏水添加剂。用这种硅酸盐混合物制成的涂层是耐候的，但在霜冻和下露交替过程的稳定性比实施例 2 稍差。它的吸水性低，但高于实施例 2。水滴从该涂层上滚落。

实施例 5

本实施例相应于实施例 2，所不同的是将 35 克二甲基聚硅氧烷的含量为

60%重量和粘度为 500 mPa·s 的水分散体用作疏水添加剂。用这种硅酸盐混合物制成的涂层可与实施例 2 中的涂层相比拟，但观察到较高的粉化倾向。

与美国专利 3895956A 作比较的实施例 6

本实施例相应于实施例 2，所不同的是将 80 克"Baysilone Impragniermittel SK"，一种 25%甲基硅酸钾水溶液用作疏水添加剂，代替羟基官能的烷基聚硅氧烷。用这种硅酸盐混合物制成的涂层在风化作用下是稳定的，但在霜露交替中稳定性比实施例 2 稍差。它的吸水性低，但明显高于实施例 2.

在实施例 2-6 中获得的结果的基础上，将实施例 1 和 2 中所用的结构式为 $T(Me)_{60}D(Me)_{40}$ 的羟基官能烷基聚硅氧烷用于如下实施例中。

实施例 7-11

在下述的实施例 7-11 中改变疏水烷基聚硅氧烷分散体的用量。

对于硅酸盐混合物，使用与实施例 1 相同的硅水溶胶和烷基聚硅氧烷水分散体。在硅水溶胶总量的 2/3 中搅拌入 20 克粒度小于 1 微米的红色氧化铁颜料。然后加入400克平均粒度 为30微米的石英粉末填料和1.4克由Rheox GmbH, Leverkusen 制造的 Bentone EW 增稠剂，用溶解器在 12-15 米/秒的高剪切速度下分散 5 分钟。Bentone EW 是超纯层化硅酸镁。然后在 3 米/秒的低剪切速度下加入其余 1/3 的硅水溶胶和用作疏水添加剂的烷基聚硅氧烷水分散体，并均匀混合。

实施例 7

该硅酸盐混合物含有 360 克硅溶胶和 40 克烷基聚硅氧烷分散体。其结果可以与实施例 2 相比拟：固化涂层具有非常低的吸水性和很明显的水珠滚落性。由于加入其它填料，其表面是耐刮擦的，但有比实施例 2 更无光泽的表面。

实施例 8

该硅酸盐混合物含有 320 克硅溶胶和 80 克烷基聚硅氧烷分散体。较高的烷基聚硅氧烷分散体含量使固化涂层有更低的吸水性，但该涂层的硬度低于实施例 7。

实施例 9

该硅酸盐混合物含有 380 克硅溶胶和 20 克烷基聚硅氧烷分散体。固化涂层显示有比实施例 7 稍高的吸水性和明显的水珠滚落性。

实施例 10

该硅酸盐混合物含有 390 克硅溶胶和 10 克烷基聚硅氧烷分散体。固化涂层显示比实施例 9 更高的吸水性和较不明显的水珠滚落性。

实施例 11

在不加入疏水添加剂的条件下完成本实施例，作为对比试验。该硅酸盐混合物含有 400 克硅溶胶，但不含烷基聚硅氧烷分散体。固化的涂层能吸收水，水珠没有滚落。该涂层在粉化试验中是不稳定的。

实施例 7-11 表明，硬度和色度随烷基聚硅氧烷含量的增加而降低。按实施例 7 得到最佳的结果。

实施例 12

对于硅酸盐混合物，使用与实施例 1 相同的硅水溶胶和烷基聚硅氧烷水分散体。在 360 克硅水溶胶中搅拌入 20 克粒度小于 1 微米的红色氧化铁颜料。然后加入 550 克平均粒度 为 30 微米的石英粉末填料，并用溶解器在 12-15 米/秒的高剪切速度下分散 10 分钟。然后搅拌入 6 克用作稀释剂(verflussiger)的 50%KOH 溶液，使 SiO_2 与碱金属氧化物的摩尔比为 50:1。然后在 3 米/秒的低剪切速度下加入 40 克烷基聚硅氧烷水分散体，并均匀混合。制得的涂层具有矿物状平光泽表面，且是高度稳定的。

实施例 13

对于硅酸盐混合物，使用与实施例 1 相同的硅水溶胶和烷基聚硅氧烷水分散体。在 360 克硅水溶胶中搅拌入 20 克粒度小于 1 微米的红色氧化铁颜料。然后加入 550 克平均粒度 为 30 微米的石英粉末填料，并用溶解器在 12-15 米/秒的高剪切速度下分散 10 分钟。然后搅拌入 10 克用作稀释剂的 50%KOH 溶液，使 SiO_2 与碱金属氧化物的摩尔比为 50:1。然后在 3 米/秒的低剪切速度下加入 40 克烷基聚硅氧烷水分散体，并均匀混合。制得的涂层具有矿物状无光

泽表面，且是高度稳定的。

实施例 14

对于硅酸盐混合物，使用与实施例 1 相同的硅水溶胶和烷基聚硅氧烷水分散体。在 360 克硅水溶胶中搅拌入 20 克粒度小于 1 微米的红色氧化铁颜料。然后加入 140 克平均粒度 为 35 微米的云母填料，并用溶解器在 12-15 米/秒的高剪切速度下分散 10 分钟。然后搅拌入 21 克用作稀释剂的 50%KOH 溶液，使 SiO_2 与碱金属氧化物的摩尔比为 26:1。然后在 3 米/秒的低剪切速度下加入 40 克烷基聚硅氧烷水分散体，并均匀混合。制得的稀液状的硅酸盐混合物。由该硅酸盐混合物制成的涂层具有强烈的丝状光泽。

实施例 15

本硅酸盐混合物相应于实施例 7 的硅酸盐混合物，所不同的是将 0.5 克汉堡孟山都公司(Monsanto)制造的 Kelzan 用作增稠剂，代替 Bentone EW。Kelzan 是一种有机增稠剂，其 SiO_2 与 Na_2O 的摩尔比为 190:1。与实施例 7 所用的无机增稠剂相比，加入较少量的增稠剂制得有相似粘度的硅酸盐混合物。

实施例 16

对于硅酸盐混合物，使用与实施例 1 相同的硅水溶胶和烷基聚硅氧烷水分散体。在 380 克硅水溶胶中搅拌入 20 克粒度小于 1 微米的红色氧化铁颜料。然后加入 360 克平均粒度 为 30 微米的石英粉末填料和 40 克直径小于 200 微米的针状硅灰石纤维，并用溶解器在 12-15 米/秒的高剪切速度下分散 10 分钟。硅灰石纤维的长度大于其直径的 20 倍。然后在 3 米/秒的低剪切速度下加入 20 克有作疏水添加剂的烷基聚硅氧烷水分散体，并均匀混合。由于纤维的增强作用，用这种硅酸盐混合物制得的涂层具有特别高的抗冻性。

实施例 17

在 380 克硅水溶胶中搅拌入 20 克粒度小于 1 微米的红色氧化铁颜料。上述硅水溶胶中，SiO_2 的含量为 30%重量，SiO_2 与 Na_2O 的摩尔比为 148:1，该硅水溶胶具有比表面积(BET)为 300 米^2/克的平均粒度。然后加入 500 克平均粒度为 30 微米的石英粉末填料和 1 克 Bentone EW 增稠剂，并用溶解器在 12-15

米/秒的高剪切速度下分散 10 分钟。然后在 3 米/秒的低剪切速度下加入 20 克实施例 1 所述的烷基聚硅氧烷分散体作为疏水添加剂，并均匀混合。用这种固体含量仅为 30%并掺入大量填料的极细颗粒硅溶胶形成具有矿物状无光泽表面的涂层。

实施例 18

在 240 克硅水溶胶中搅拌入 20 克粒度小于 1 微米的红色氧化铁颜料。上述硅水溶胶中，SiO_2的含量为 50%重量，SiO_2与 Na_2O 的摩尔比为 344:1，该硅水溶胶具有比表面积(BET)为 140 米^2/克的平均粒度和三峰粒度分布，其中 60%重量溶胶颗粒的比表面积(BET)为 50 米^2/克，30%重量溶胶颗粒的比表面积(BET)为 200 米^2/克和约 10%重量溶胶颗粒的比表面积(BET)为 500 米^2/克。然后加入 400 克平均粒度为 30 微米的石英粉末填料和 1.4 克 Bentone EW 增稠剂，用溶解器在 12-15 米/秒的高剪切速度下分散 5 分钟。然后在 3 米/秒的低剪切速度下再加入 140 克硅水溶胶和用作疏水添加剂的 20 克实施例 1 所述的烷基聚硅氧烷分散体，并均匀混合。用这种固体含量为 50%和 SiO_2与 Na_2O 摩尔比较高的三峰硅溶胶在固化后形成具有弱光泽的涂层。这种涂层在粉化试验中特别耐擦。

实施例 19

在 240 克硅水溶胶中搅拌入 20 克粒度小于 1 微米的红色氧化铁颜料。上述硅水溶胶中，SiO_2的含量为 55.5%重量，SiO_2与 Na_2O 的摩尔比为 172:1，该硅水溶胶具有比表面积(BET)为 140 米^2/克的平均粒度和双峰粒度分布，其中 70%重量溶胶颗粒的比表面积(BET)为 50 米^2/克，30%重量溶胶颗粒的比表面积(BET)为 200 米^2/克。然后加入 320 克平均粒度为 30 微米的石英粉末填料，用溶解器在 12-15 米/秒的高剪切速度下分散 5 分钟。然后在 3 米/秒的低剪切速度下再加入 120 克硅水溶胶和用作疏水添加剂的 40 克实施例 1 所述的烷基聚硅氧烷分散体，并均匀混合。用这种固体含量为 55.5%重量和填料含量较少的二峰硅溶胶形成固化后光泽特强的涂层。

实施例 20

对于硅酸盐混合物，使用与实施例 1 相同的硅水溶胶和烷基聚硅氧烷水分

散体。在360克硅水溶胶中搅拌入40克二氧化钛含量为99%和粒度小于1微米的未涂覆白色颜料Bayertitan A (Bayer AG, Leverkusen制造)。然后加入360克平均粒度为20微米的石灰石粉Calibrite SL(Omya, Koln制造)、40克平均粒度为20微米的云母、2克Kelcan和2克Bentone EW,并用溶解器在12-15米/秒的高剪切速度下分散5分钟。然后在3米/秒的低剪切速度下加入40克烷基聚硅氧烷水分散体，并均匀混合。用这种硅酸盐混合物作为外层涂料，形成强白、耐粉化和耐候的涂层。该涂层具有矿物状无光泽水泥饰面。

实施例21

对于硅酸盐混合物，使用与实施例1相同的硅水溶胶和烷基聚硅氧烷水分散体。在380克硅水溶胶中搅拌入在1060克平均粒度为30微米的石英粉末和160克粒度小于45微米的Mikrosilika UP983(Elkem GmbH, Dusseldorf制造)，并用溶解器在12-15米/秒的高剪切速度下分散5分钟。然后在3米/秒的低剪切速度下加入20克烷基聚硅氧烷水分散体，并均匀混合。将这种固体含量很高的硅酸盐混合物用作制造固体成形体的粘度自由流动的浇注组合物，可制成能精确复制铸模轮廓的坚固板状单片成形体。这种成形体没有裂缝，且孔隙率非常低。

实施例22

在400克含有5%用于改善加工性能和低温储存稳定性(低达-5℃)的乙二醇的实施例1所述的双峰粒度分布硅溶胶中加入900克粒度小于100微米的粉状熟耐火土和2.4克Bentone EW增稠剂，并用溶解器在12-15米/秒的高剪切速度下分散5分钟。然后在3米/秒的低剪切速度下加入20克实施例1所述的烷基聚硅氧烷水分散体，并均匀混合。这样制得的硅酸盐材料是例如可用抹刀处理的粘性糊料。这种糊料特别适用于铺砌在房屋烟囱时粘接耐火粘土内管。

在纵向对切、直径为170毫米和壁厚为15毫米的两部分耐火粘土管的前表面上涂上一薄层上述的硅酸盐材料，然后将这些管部分前后放在一起，刮掉从侧面挤出的硅酸盐材料。在室温下干燥24小时后，在跨距为250毫米的三点弯曲试验中测得大于1500 N的断裂荷载。在水中浸渍和高达1100℃的温度下焙烧都没有明显降低粘合强度。这种粘合是耐酸的。