



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104649711 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201410367820.4

C04B 41/64(2006.01)

(22)申请日 2014.07.29

C09D 133/16(2006.01)

(30)优先权数据

C09D 7/12(2006.01)

61/962,853 2013.11.18 US

(56)对比文件

14/296,431 2014.06.04 US

CN 101838496 A, 2010.09.22,

(73)专利权人 纳米及先进材料研究院有限公司

CN 101838496 A, 2010.09.22,

地址 中国香港九龙

审查员 张春荣

(72)发明人 尹启泰 鲍素萍 朱宏刚 汪燃原
陈斌猛

(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有
限公司 11270
代理人 武晨燕 迟珊

(51)Int.Cl.

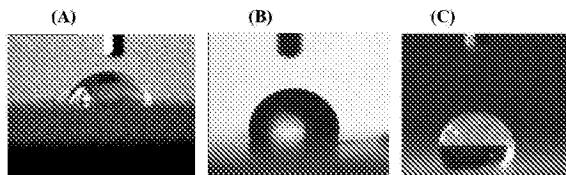
C09D 143/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页 附图4页

C04B 41/49(2006.01)

(54)发明名称

疏水性涂料组合物和给予表面疏水性的方
法



(57)摘要

本发明涉及一种产生憎水表面或给予表面疏水性的涂层制备方法，其包括施用基于聚合物的涂料组合物。由本发明方法产生的所述憎水表面或由本发明方法给予疏水性的所述表面具有至少90°的水接触角。由本发明方法生产的所述憎水表面或由本发明方法给予疏水性的所述表面优选在混凝土表面上。本发明方法给予耐用的表面疏水性而在所述表面与所述涂料组合物之间没有额外底涂层。

1. 一种不使用底涂层而在混凝土表面上产生具有至少90°的水接触角的憎水表面的方法,所述方法包括:

提供:一种或多种类型的具有疏水性官能团的三烷氧基硅烷,所述疏水性官能团含经烯烃封端的基团;一种或多种类型的会与所述三烷氧基硅烷形成氧基硅烷-多氟化共聚物的经烯烃封端的多氟化单体;和用于所述三烷氧基硅烷与所述单体的聚合的引发剂,

在80-85℃在惰性气体下处理所述三烷氧基硅烷、单体和引发剂以形成所述共聚物,由所述共聚物配制基于聚合物的涂料组合物,
将所述基于聚合物的涂料组合物冷却到室温,和
将所述基于聚合物的涂料组合物施用到所述混凝土表面。

2. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括在超声波混合下将一种或多种类型的无机填料分散于溶剂中以形成填料分散体,将所述填料分散体添加到所述基于聚合物的涂料组合物中,和在80-85℃进一步处理含所述填料分散体的基于聚合物的组合物。

3. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括将溶剂添加到所述共聚物中以配制所述基于聚合物的涂料组合物。

4. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括将一种或多种具有良好的混凝土渗透性的含硅烷的化合物添加到所述基于聚合物的涂料组合物中。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述一种或多种具有良好的混凝土渗透性的含硅烷的化合物包括具有C3-C8烷基的三烷氧基硅烷。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述具有C3-C8烷基的三烷氧基硅烷为异丁基三乙氧基硅烷。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述三烷氧基硅烷与所述单体的比率是1:2到2:1。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述引发剂小于所述基于聚合物的涂料组合物的1wt%。

9. 根据权利要求2所述的方法,其中所述无机填料是所述基于聚合物的涂料组合物的0.1-20wt%。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述三烷氧基硅烷是甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯或甲基丙烯酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯;所述单体是甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚酯或甲基丙烯酸2-(全氟己基)乙酯;且所述引发剂是过氧化苯甲酰。

11. 根据权利要求2所述的方法,其中所述溶剂包括乙醇、四氢呋喃或二甲基甲酰胺,且所述无机填料包括二氧化钛、二氧化硅、云母、硅粉、滑石粉、高岭土或其组合。

12. 根据权利要求3所述的方法,其中所述溶剂包括乙醇、四氢呋喃或二甲基甲酰胺。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中产生的所述憎水表面具有大于100°的水接触角。

14. 一种用于不使用底涂层而在混凝土表面上给予具有至少90°水接触角的疏水性的涂料组合物,所述涂料组合物包含氧基硅烷-多氟化共聚物,所述氧基硅烷-多氟化共聚物通过以下物质的聚合形成:一种或多种类型的具有一个疏水性反应性官能团的三烷氧基硅烷,所述疏水性反应性官能团含经烯烃封端的基团;和一种或多种类型的能够与所述三烷氧基硅烷形成聚合物的经烯烃封端的多氟化单体。

15. 根据权利要求14所述的涂料组合物,其进一步包含无机填料分散体。

16. 根据权利要求14所述的涂料组合物,其进一步包含一种或多种具有良好的混凝土

渗透性的含硅烷的化合物,其中所述含硅烷的化合物包括具有C3-C8烷基的三烷氧基硅烷。

17.根据权利要求16所述的涂料组合物,其中所述具有C3-C8烷基的三烷氧基硅烷是异丁基三乙氧基硅烷。

18.根据权利要求14所述的涂料组合物,其中所述共聚物是通过选自甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯或甲基丙烯酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯的三烷氧基硅烷与选自甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚酯或甲基丙烯酸2-(全氟己基)乙酯的单体的聚合形成的,所述聚合是在作为引发剂的过氧化苯甲酰存在下进行的。

19.根据权利要求15所述的涂料组合物,其中所述无机填料分散体是通过一种或多种以下各项的无机填料形成的:二氧化钛、二氧化硅、云母、硅粉、滑石粉、高岭土或其组合。

20.根据权利要求14所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物给予所述混凝土表面大于100°水接触角的疏水性。

疏水性涂料组合物和给予表面疏水性的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2013年11月18日提交的美国临时专利申请号61/962,853的权益，该申请的公开内容以引用方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及产生疏水性表面的方法和用于给予表面疏水性的涂料组合物。具体地说，被给予疏水性的表面是混凝土表面。

背景技术

[0004] 已对混凝土表面处理实施了许多研究以通过给予混凝土表面疏水性来阻止腐蚀剂和水分进入混凝土中。现有混凝土表面处理主要分为三种方法。第一种现有的混凝土表面处理方法是使用给予混凝土表面疏水性的疏水性孔衬里。第二种方法依赖于孔封阻物来封阻混凝土孔。孔封阻物与混凝土中的组分反应并在孔内形成不溶性产物。第三种方法是将高耐水性膜的致密层施用到混凝土表面上。已发现仅利用所述方法中的一种处理混凝土表面不会得到令人满意的结果。例如，发现经孔衬里改性的混凝土表面在没有进一步保护手段的情况下，疏水性并不持久，且可被水容易地洗掉。另外，尚未发现孔衬里可有效地封阻水蒸气或二氧化碳等其它气体进入混凝土。孔封阻剂具有类似的问题。虽然孔封阻物可降低透水性，但孔封阻物比孔衬里以更小的深度渗透到混凝土多孔表面中，且经过孔封阻物处理的表面仍然易于受到二氧化碳或其它气态腐蚀剂影响。对于第三种混凝土表面处理方法，成膜涂层经常不能与混凝土表面相容。已发现具有高耐水性的现有聚合物涂料与混凝土之间的粘附较弱且不能经受混凝土表面的差异性热膨胀和收缩循环。上述问题的常见解决方案在混凝土层和疏水性处理之间施用额外的底涂层作为界面增强物质。然而，施用底涂层耗时且费用昂贵。

[0005] 硅烷是众所周知的表面偶合剂，其由于其固有的特殊化学结构而可以容易地渗透到混凝土中。在过去的20年里，研究人员已成功地利用硅烷来深度地浸渍混凝土。美国专利号4,716,051公开了通过使用烷基三烷氧基硅烷能够将硅烷分子深度地渗透到混凝土内部。近年来，研究人员已利用具有合适官能团的硅烷的反应性来与各种单体聚合，以在混凝土上形成基于聚合物的特殊涂料作为经硅烷封端的聚合物密封层。聚合物基团的引入组合了聚合物组份的独特物理或化学性质与硅烷固有的多官能性质。Porsche等人在美国专利号7,482,420中报道了制备具有高强度和高伸长率的经硅烷封端的聚氨酯组合物的方法。在美国专利号8,029,854中，Johnston公开了通过使用经硅烷封端的预聚物聚氨酯密封剂修复混凝土的方法。然而，这些涂料与若干缺点相关。除了复杂的制作工艺外，基于硅烷的聚氨酯密封剂还易于与混凝土中的水或水分反应，从而导致涂料膨胀。

[0006] 因此，需要提供用于混凝土的耐用、可有效封阻水蒸气和其它气体进入如二氧化碳进入混凝土而无需额外施用底涂层且对混凝土中的水或水分惰性的疏水性表面处理方法，以克服与常规的混凝土表面处理方法相关的现有问题。

[0007] 本部分或本申请的任何其它部分中对任何参考文献的引用或标识都不应认为是承认该参考文献可用作本申请的现有技术。

发明内容

[0008] 本发明的第一方面涉及产生憎水表面或给予表面疏水性的方法,所述方法包括施用基于聚合物的涂料组合物。所述憎水表面或所述被给予疏水性的表面具有至少90°的水接触角。本发明方法产生了憎水表面或给予混凝土表面疏水性。不同于常规的疏水性表面处理方法,本发明方法给予表面疏水性,所述表面耐用且耐受水以及气体试剂,而在所述表面与所述涂料组合物之间没有额外底涂层。

[0009] 本发明的另一方面涉及用于给予表面疏水性的涂料组合物。具体地说,本发明涂料组合物给予表面疏水性,而在所述表面与所述涂料组合物之间没有额外底涂层。已经涂覆有本发明涂料组合物的表面具有至少90°的水接触角。经涂覆的表面是混凝土表面。

[0010] 本领域的技术人员应当了解,本文所述的本发明易于进行不同于那些具体描述的变化和修改。

[0011] 本发明包括所有这样的变化和修改。本发明还包括本说明书中所个别地或共同地提到或指示的所有步骤和特征,以及任两个或更多个所述步骤或特征的任一和所有组合。

[0012] 在本说明书通篇中,除非上下文另有要求,否则词语“包含/包括(comprise)”或例如“包含/包括(comprises或comprising)”的变化形式应当理解为暗示包括所述及的整数或整数群,但不排除任何其它整数或整数群。还应当注意,在本公开中且特别是在权利要求书和/或段落中,例如“包含(comprises、comprised、comprising)”等术语可具有美国专利法中所归属于其的含义;例如,其可意指“包括/includes、included、including”等;且例如“基本上由……组成(consisting essentially of和consists essentially of)”的术语具有美国专利法中所归属于其的含义,例如,其允许未明确列举的要素,但排除在现有技术中发现或影响本发明的基本或新颖特征的要素。

[0013] 此外,在本说明书和权利要求书通篇中,除非上下文另有要求,否则词语“包括(include)”或例如“包括/includes或including)”的变化形式应当理解为暗指包括所述及的整数或整数群,但不排除任何其它整数或整数群。

[0014] 用于本文所用的所选术语的其它定义可在具体实施方式内找到且通篇适用。除非另有定义,否则本文所用的所有其它技术术语都具有与本发明所属领域的普遍技术人员通常所理解的相同的含义。

[0015] 通过审阅随后的描述,本发明的其它方面和优点对于本领域的技术人员来说将是显而易见的。

附图说明

[0016] 结合附图,根据本发明的以下描述,本发明的上述和其它目标和特征将变得显而易见,其中:

[0017] 图1显示本发明的基于聚合物的涂料组合物的共聚物如何与混凝土晶体缩合从而导致强粘附。

[0018] 图2显示使用2μl水滴在未处理的混凝土表面(A)、经组合物A处理的混凝土表面

(B)和经组合物B处理的混凝土表面(C)上进行的疏水性测试。

[0019] 图3显示在已经本发明的基于聚合物的涂料组合物处理的混凝土表面(A)和未处理的混凝土表面(B)上进行的抗碳化测试的结果。

[0020] 图4显示其中本发明的基于聚合物的涂料组合物包含第二含硅烷的化合物的本发明的一个实施方案。

具体实施方式

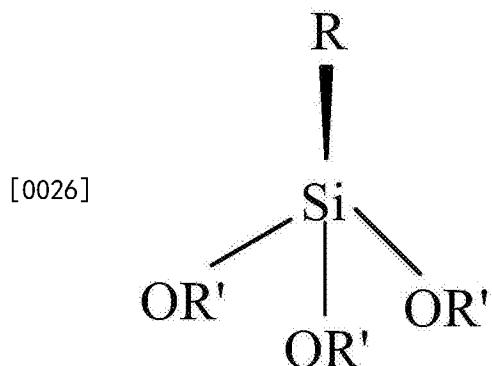
[0021] 本发明的范围并不受限于本文所述的任何具体实施方案。提供以下实施方案仅仅是为了举例说明。

[0022] 本发明提供了产生憎水表面或给予表面疏水性的方法。所述方法包括提供一种或多种类型的三烷氧基硅烷和一种或多种类型的能力与所述三烷氧基硅烷聚合的单体，在80°C到85°C在惰性气体下处理所述三烷氧基硅烷和单体以形成氧基硅烷-多氟化共聚物，将所述共聚物冷却到室温，由所述共聚物配制基于聚合物的涂料组合物并将所述基于聚合物的涂料组合物施用到所述表面上。本发明的基于聚合物的涂料组合物可通过本领域的技术人员容易知道的常规技术施用。所述施用步骤可为常规的喷涂、刷涂、浸涂、辊涂、流涂等。由本发明方法产生的憎水表面或由本发明方法给予疏水性的表面可耐洗涤且具有至少90°的水接触角。在一个实施方案中，通过本发明给予疏水性的表面的水接触角大于100°。不同于常规的疏水性表面处理方法，本发明方法给予表面疏水性，所述表面耐用且可有效封阻水或其它气体渗透到混凝土内并且使混凝土表面疏水，而在所述表面和涂料组合物之间没有额外底涂层。本发明疏水性表面改性处理方法显著地降低了表面处理的成本并缩短了加工时间。在一个实施方案中，本发明方法产生了憎水表面或给予混凝土表面疏水性。本发明的基于聚合物的涂料组合物通过与混凝土中的硅烷醇基(Si-OH)形成共价键而展示对混凝土表面的强粘附(图1)。本发明的基于聚合物的涂料组合物的这一强粘附解决了与许多常规的混凝土表面改性涂层相关的耐用性问题。本发明方法在表面上提供耐用的疏水性涂层，所述涂层还能够经受所述表面的热膨胀和收缩循环。除了在被涂覆的表面上形成疏水性涂层外，本发明的基于聚合物的涂料组合物还能够渗透到混凝土表面下方至少5mm深度的多孔混凝土表面中，从而实现对可渗透到混凝土表面中的水蒸气和其它气态腐蚀剂的有效封阻。

[0023] 本发明还提供了用于给予表面疏水性的涂料组合物。本发明涂料组合物是耐用的基于聚合物的涂料组合物，其可强有力地粘附到被涂覆的表面以给予疏水性而无需如现有的疏水性表面改性涂层所需要的在所关注表面上预先施加额外底涂层。所述涂料组合物包含通过三烷氧基硅烷与单体之间的聚合反应形成的氧基硅烷-多氟化共聚物。已经涂覆有本发明涂料组合物的表面具有至少90°的水接触角。在一个实施方案中，已经用本发明涂料组合物处理的表面具有大于100°的水接触角。

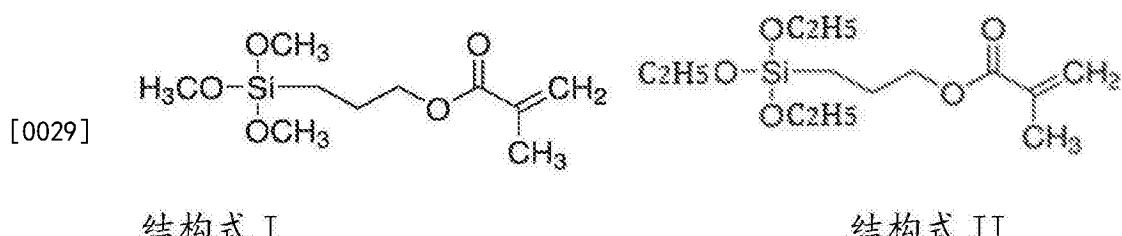
[0024] 在一个实施方案中，三烷氧基硅烷和单体的聚合是在引发剂存在下进行的。所述引发剂小于聚合反应混合物的1wt%。本领域的技术人员将容易了解适合用于本发明的三烷氧基硅烷与单体的聚合的引发剂。适合用于本发明的聚合的引发剂的示例包括但不限于过氧化苯甲酰、过氧化二枯基和叔丁基过氧化物。

[0025] 下面是本发明中所用的三烷氧基硅烷的示意性图示：



[0027] 本发明中所用的三烷氧基硅烷的烷氧基(-OR')可为如本领域的技术人员所了解的任何脂肪族烷氧基、芳香族烷氧基或脂环族烷氧基。R基团可为脂肪族基团、芳香族基团或脂环族基团。R基团必须为疏水性官能团且具有经烯烃封端的基团，所述经烯烃封端的基团包含至少一个反应性碳双键以与单体形成氧基硅烷-多氟化共聚物。在某些实施方案中，用于形成本发明的基于聚合物的涂料组合物的共聚物的三烷氧基硅烷是甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯(TPM)、异丁基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯或其组合。

[0028] 下面显示了甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯(结构式I)和甲基丙烯酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯(结构式II)的化学结构。具有反应性官能团(其具有含至少一个双键的经烯烃封端的基团)的三烷氧基硅烷的两个示例以结构式I和结构式II给出。



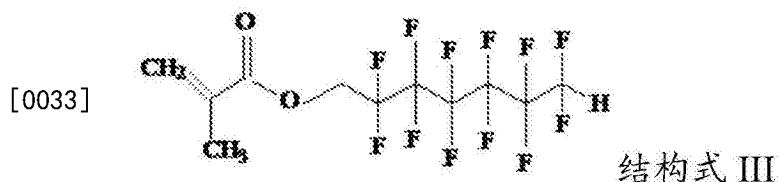
结构式 I

结构式 II

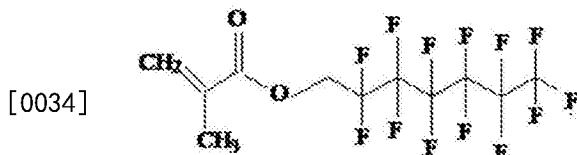
[0030] 所述硅烷可使得经处理表面能够排憎水进入并由此给予经处理表面防水能力。在施用本发明的基于聚合物的涂料组合物期间无需催化剂，因为混凝土中的硅烷醇基(Si-OH)的氢氧根阴离子会与来自基于聚合物的涂料组合物中的共聚物的三烷氧基硅烷的OR'基团缩合，从而在涂层与混凝土表面之间形成强共价键。

[0031] 本发明的单体是经烯烃封端的多氟化化合物，其具有至少一个用于与三烷氧基硅烷形成氧基硅烷-多氟化共聚物的反应性碳双键。本发明的氟化单体是但不限于甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚酯(DMA)、甲基丙烯酸2-(全氟己基)乙酯或其组合。

[0032] 下面显示了甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚酯(结构式III)和甲基丙烯酸2-(全氟己基)乙酯(结构式IV)的化学结构。具有至少一个双键的氟化单体的两个示例以结构式III和结构式IV给出：



结构式 III



结构式 IV。

[0035] 在一个实施方案中,三烷氧基硅烷与氟化单体的重量比为1:2到2:1。在另一实施方案中,将溶剂添加到共聚物中以形成基于聚合物的涂料组合物的均质溶液。可用于本发明中的溶剂包括但不限于乙醇、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、异丁基三乙氧基硅烷或其组合。在某些实施方案中,本发明方法进一步包括通过在超声波混合下将一种或多种类型的无机填料分散于所述溶剂中来形成填料分散体。将填料分散体添加到共聚物中以形成基于聚合物的涂料组合物。在一个实施方案中,使包含填料分散体的基于聚合物的涂料组合物在80 °C-85 °C进行大约1小时热处理,然后将所述涂料组合物冷却到室温。一种或多种类型的无机填料包括但不限于二氧化钛、二氧化硅、云母、硅粉、滑石粉和高岭土。无机填料的重量百分比是基于聚合物的涂料组合物的0.1wt%到20wt%。在一个实施方案中,无机填料是基于聚合物的涂料组合物的10wt%。本发明的涂料组合物中的无机填料起到改变涂料组合物的粘度、外观和官能性的功能。例如,将二氧化钛作为无机填料添加以得到白色涂料。氢氧化铝是阻燃性填料,其可被添加到本发明涂料组合物中以改进涂料的阻燃性。粘土是一种低成本的材料,也可经预处理而用作本发明中的合适填料。

[0036] 在再一实施方案中,本发明方法进一步包括将一种或多种具有良好的混凝土渗透性的第二含硅烷的化合物添加到所述基于聚合物的涂料组合物中。所述第二含硅烷的化合物能够以足够深度渗透到多孔混凝土表面中,无需要借助于额外溶剂。氧基硅烷-多氟化共聚物可溶解到第二含硅烷的化合物中。用于本发明中的第二含硅烷的化合物包括具有3个到8个碳原子的烷基和3个或4个碳原子的烷氧基的烷基三烷氧基硅烷。US4,716,051描述了可渗透到多孔混凝土表面中的硅烷化合物,并且其公开内容以整体引用的方式并入本文中。用于本发明中的第二含硅烷的化合物进一步增强了本发明涂料组合物在混凝土表面上的疏水性能以及涂料到混凝土的多孔区域中的渗透性。在一个实施方案中,第二含硅烷的化合物中的一种是异丁基三乙氧基硅烷。图4是图解说明具有所述一种或多种第二含硅烷的化合物的本发明的基于聚合物的涂料组合物的实施方案的示意图。从图4中可以看出,本发明的基于聚合物的涂料组合物在混凝土表面上形成致密膜并且同时第二含硅烷的化合物扩散到混凝土孔中,在所述混凝土孔内形成疏水性孔衬里。

[0037] 实施例

[0038] 根据本发明制备基于聚合物的涂料组合物A和B。涂料组合物A包含由1:1比率的TPM与DMA的聚合反应形成的共聚物和分散于乙醇中的1wt%的疏水性二氧化钛粒子。

[0039] 基于聚合物的涂料组合物B包含由1:2比率的TPM与DMA的聚合反应形成的共聚物和分散于乙醇中的0.1wt%的二氧化钛。

[0040] 对已经用组合物A和B处理的混凝土表面的水接触角进行测量并将其与未处理的混凝土表面进行比较。未处理的混凝土表面具有约30°的水接触角(图2(A))。在已经用组合物A和B处理的混凝土表面上观察到水接触角的显著增加。对于经组合物A和B涂覆的混凝土表面观察到大于90°的水接触角,如图2(B)和图2(C)所示。

[0041] 现有的混凝土表面改性方法不能保护混凝土免受二氧化碳影响。通过将已经用本发明的基于聚合物的涂料组合物处理的混凝土在20vol%二氧化碳的气氛中碳化一段预定时间来检查本发明的基于聚合物的涂料组合物的抗碳化性。然后可通过裂开所述经条件化的混凝土并将含1%酚酞的乙醇溶液喷射到所述裂开的混凝土表面上并观察含1%酚酞的乙醇溶液的色彩变化来估计混凝土的碳化程度。如果混凝土被碳化，则遇到酚酞呈现无色。如果混凝土碳化可以忽略则酚酞呈现粉红色。将两个混凝土块(一个已经用本发明的基于聚合物的涂料组合物涂覆，一个是未处理的)垂直地裂开并且将含1%酚酞的乙醇溶液喷射于所述混凝土的裂开表面上。酚酞在已经本发明涂料组合物处理的混凝土块中都是粉红色的(图3(A))。另一方面，在未处理的混凝土块中观察到15-20mm的碳酸化，其中酚酞呈现无色，从而表明存在二氧化碳(图3(B))。

[0042] 上述实施例证明本发明提供了疏水性表面处理方法和用于混凝土的涂料组合物，所述涂料组合物耐用、可有效封阻水和气态腐蚀剂而无需额外施用底涂层，从而克服了与常规的混凝土表面处理方法相关的现有问题。

[0043] 如果需要，本文所论述的不同功能可彼此以不同顺序和/或同时进行。此外，如果需要，上述功能中的一个或多个可以是任选的或可以进行组合。

[0044] 虽然已基于各种实施方案和实施例对上述发明进行了描述，但应当理解，其它实施方案在如以下权利要求书和其等同内容所表述的本发明范围内。此外，上述具体实施例应认为仅仅是说明性的，且无论如何不以任何方式限制本公开的其余内容。无需进一步详细描述，相信本领域的技术人员可以基于本文中的描述来最大程度地利用本发明。本文所列举的所有出版物均以整体引用的方式并入本文中。

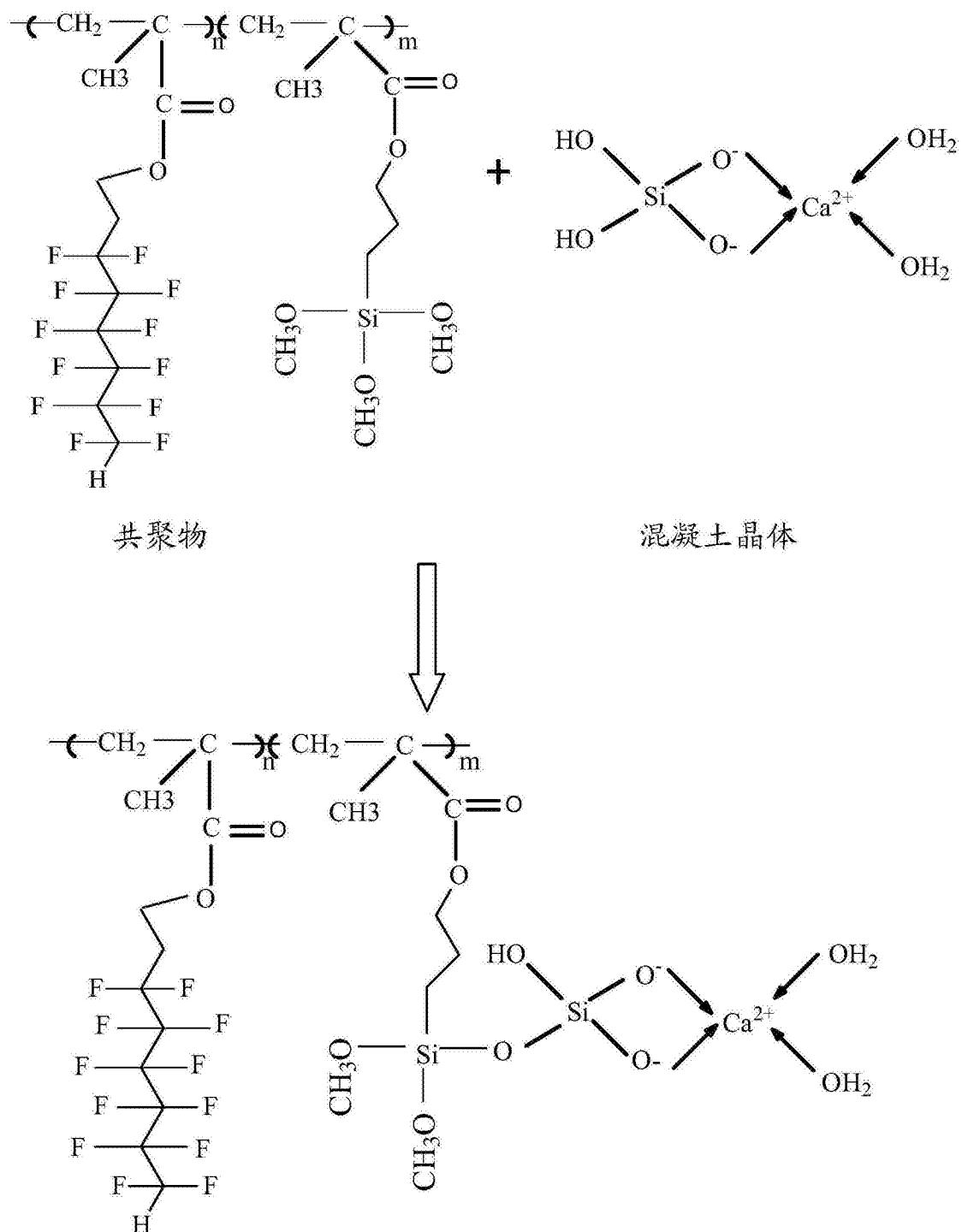


图1

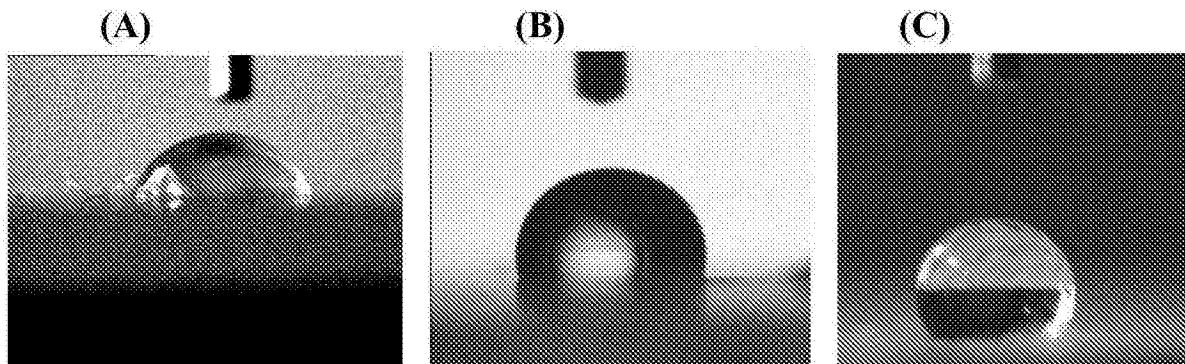
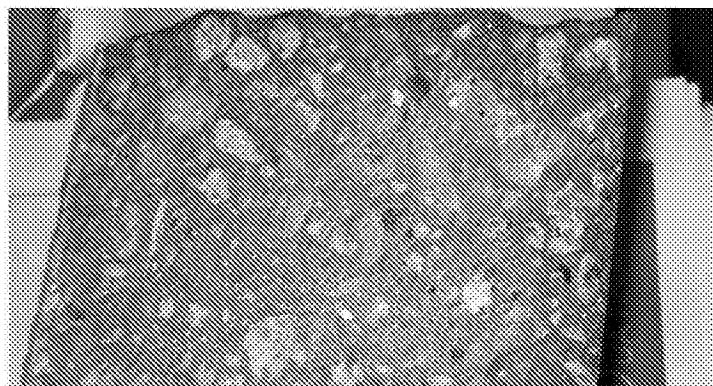


图2

(A)



(B)

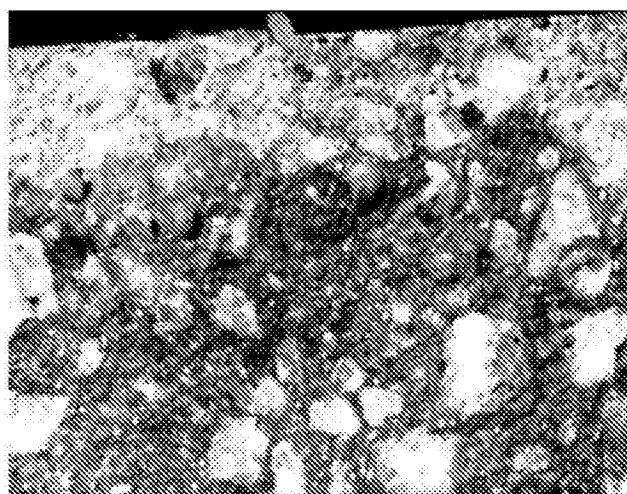


图3

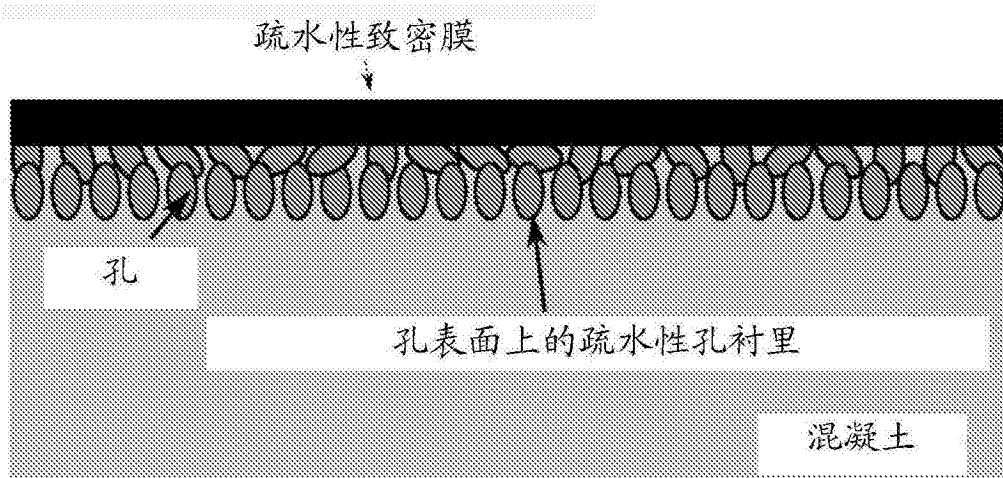


图4