



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104356792 B

(45)授权公告日 2017.01.11

(21)申请号 201410649943.7

C09D 5/14(2006.01)

(22)申请日 2014.11.17

C09D 7/12(2006.01)

C04B 41/49(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104356792 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2015.02.18

CN 101293787 A, 2008.10.29, 全文.

CN 101734945 A, 2010.06.16, 全文.

(73)专利权人 华中师范大学

CN 103436165 A, 2013.12.11, 全文.

CN 1590480 A, 2005.03.09, 全文.

地址 430079 湖北省武汉市洪山区珞瑜路  
152号华中师范大学

CN 101180330 A, 2008.05.14, 全文.

CN 101100395 A, 2008.01.09, 全文.

(72)发明人 暴峰 高洁 韩小兵 蓝珍珍

刘攀 江三峰 张旭

审查员 徐艾清

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限

公司 42102

代理人 唐万荣 张秋燕

(51) Int. Cl.

C09D 129/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种纳米水性石材防护剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种纳米水性石材防护剂,按重量份数计,其包括如下组分:有机硅改性聚乙烯醇分散液70-80份,纳米二氧化硅3-5份,纳米二氧化钛1-3份,乳化剂5-10份。本发明的石材防护剂为纳米防护材料,有效成分渗透性能好、附着力更强,能同时在表层和内部形成防护,进一步提高防护剂与石材相互作用,综合提高防护性能。

1. 一种纳米水性石材防护剂,其特征在于按重量份数计,其包括如下组分:有机硅改性聚乙烯醇分散液 70-80份,纳米二氧化硅3-5份,纳米二氧化钛1-3份,乳化剂5-10份;

所述有机硅改性聚乙烯醇分散液的固含量为20-40wt%,是采用烷氧基硅烷在酸性水溶液中对聚乙烯醇进行改性得到的,将烷氧基硅烷和聚乙烯醇按照质量比为1:(4-9)溶解在溶剂水中,并按照聚乙烯醇质量的2-8%加入酸,然后升温至80-100℃,搅拌的条件下反应4-6小时,即得有机硅改性聚乙烯醇分散液;其中,所述聚乙烯醇重均分子量为5000-50000,所述的酸为浓硫酸或浓盐酸。

2. 根据权利要求1所述的一种纳米水性石材防护剂,其特征在於所述的乳化剂为司班-60、司班-80、吐温-60、吐温-80、OP-10中的一种或几种按任意比例的混合物。

3. 根据权利要求1所述的一种纳米水性石材防护剂,其特征在於所述烷氧基硅烷为甲基三甲氧基硅烷、乙氧基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷中的一种或几种按任意比例的混合物。

4. 权利要求1所述的纳米水性石材防护剂的制备方法,其特征在於它包括以下步骤:

1)将烷氧基硅烷和聚乙烯醇按照质量比为1:(4-9)溶解在溶剂水中,并按照聚乙烯醇质量的2-8%加入酸,然后升温至80-100℃,搅拌的条件下反应4-6小时,即得有机硅改性聚乙烯醇分散液;其中,所述溶剂水的量以使所得到的有机硅改性聚乙烯醇分散液固含量为20-40wt%;

2)按重量份数计,称取步骤1)制备的有机硅改性聚乙烯醇分散液 70-80份、纳米二氧化硅3-5份、纳米二氧化钛1-3份和乳化剂5-10份,将纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、乳化剂加入到有机硅改性聚乙烯醇分散液中,室温下1000-3000r/min搅拌20-40min,得到纳米水性石材防护剂。

5. 根据权利要求4所述的纳米水性石材防护剂的制备方法,其特征在於所述的酸为浓硫酸或浓盐酸,其中浓硫酸浓度为98%,浓盐酸浓度为36-38%。

## 一种纳米水性石材防护剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石材防护技术领域,具体涉及一种纳米水性石材防护剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 石材作为常用的建筑材料之一,广泛应用于各种建筑中,但在日照、风化和酸雨侵蚀等自然因素的作用下,石材会发生病变、分解和碎裂,严重影响石材外观,尤其是用于装饰石材的饰面色彩。石材的破坏一般是石材中的成分因与其它化学物质反应,使石材出现成分丢失,疏松、破坏以及物理性能降低,尤其以碳酸盐为主的大理石类表现最为明显,最常见的例子是大理石中的碳酸钙与酸雨中的二氧化硫、二氧化碳等反应,导致石材逐渐风化,并不断被水带走,形成空洞、沟槽、裂隙;不能被水带走的则会形成坚硬的皮层,它与原石材结构不同,最终出现泡水脱落、鳞状脱落。

[0003] 尤其随着工业发展,如今国内部分地区出现较为严重的酸雨,加剧石材浸蚀的程度。为此,现有技术利用石材防护剂涂覆在石材表面,限制石材与污染源的接触,以达到防水、防油、耐酸碱等目的。石材表面防护剂的种类很多,分类法不尽相同,按材料物性可分为:无机表面防护剂和有机表面防护剂;按照防护方式可分为:半永久性防护和永久性防护;按作用机制可分为:表面成膜型和渗透结晶型,按用途可分为:表面防护剂、底面防护剂等。

[0004] 现有的石材防护剂由于生产成本低,使用不便和具有毒副作用等原因,急需提供一种石材防护剂可克服上述诸多不足,具有配方原料成本低,生产工艺简单,无副产物,不污染环境,物化性能优良,应用范围广泛和使用方便的特点。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术存在的不足而提供一种纳米水性石材防护剂及其制备方法,在石材的内部和表面形成防护层,能够实现石材的防水、耐候和抗污。

[0006] 本发明为解决上述提出的问题所采用的技术方案为:

[0007] 一种纳米水性石材防护剂,按重量份数计,其包括如下组分:有机硅改性聚乙烯醇分散液70-80份,纳米二氧化硅3-5份,纳米二氧化钛1-3份,乳化剂5-10份。

[0008] 按上述方案,所述的乳化剂为司班-60、司班-80、吐温-60、吐温-80、OP-10中的一种或几种按任意比例的混合物。

[0009] 按上述方案,所述有机硅改性聚乙烯醇分散液的固含量为20-40wt%(以质量含量计)。

[0010] 按上述方案,所述有机硅改性聚乙烯醇分散液是采用烷氧基硅烷在酸性水溶液中对聚乙烯醇进行改性得到的。通过烷氧基硅烷改性聚乙烯醇,得到一种纳米级分散体系,具有较强的渗透力,防护剂的附着力更强,从而提高其耐候性和持久性。

[0011] 按上述方案,所述烷氧基硅烷为甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷中的一种或几种按任意比例的混合物。

[0012] 按上述方案,所述聚乙烯醇重均分子量(Mw)为5000-50000。

[0013] 上述纳米水性石材防护剂的制备方法,包括以下步骤:

[0014] 1)将烷氧基硅烷和聚乙烯醇按照质量比为1:(4-9)溶解在溶剂水中,并按照聚乙烯醇质量的2-8%加入酸,然后升温至80-100℃,搅拌的条件下反应4-6小时,即得有机硅改性聚乙烯醇分散液;其中,所述溶剂水的量以使所得到的有机硅改性聚乙烯醇分散液固含量为20-40wt%;

[0015] 2)按重量份数计,称取步骤1)制备的有机硅改性聚乙烯醇分散液70-80份、纳米二氧化硅3-5份、纳米二氧化钛1-3份和乳化剂5-10份,将纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、乳化剂加入到有机硅改性聚乙烯醇分散液中,室温下1000-3000r/min搅拌20-40min,得到纳米水性石材防护剂。

[0016] 按上述方案,所述的酸为浓硫酸或浓盐酸,其中浓硫酸浓度为98%,浓盐酸浓度为36-38%。

[0017] 本发明所述的纳米水性石材防护剂通过辊涂、刷涂、喷涂或浸泡等方式涂覆在石材表面,渗透至石材微孔或裂缝中,在石材的表面和内部微孔表层形成保护膜,克服现有技术中在石材表面形成致密的保护膜,导致堵塞石材微孔的特点,确保石材的透气性。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0019] (1)本发明的纳米石材防护剂中有机硅改性聚乙烯醇含有疏水的烷基支链,高键能、低表面能的硅氧主链,从而能保证石材防护剂的防水、耐候(耐酸、耐碱、抗紫外线)性能、以及抗污性。另外,本发明所选的有机硅改性剂烷氧基硅烷为多官能度单体,使得有机硅改性聚乙烯醇具有更多的端羟基,使所得纳米水性石材防护剂能更好的与石材表面的硅羟基作用,从而形成结合更强的保护膜。

[0020] (2)本发明的纳米石材防护剂利用水溶性好、溶液粘度大的聚乙烯醇与烷氧基硅烷反应,得到水性环保的防护剂,而且还能提高石材防护剂体系中有机成分、无机填料(纳米二氧化钛和纳米二氧化硅)的分散稳定性。

[0021] (3)本发明的石材防护剂中的纳米二氧化硅能提高防护剂成膜后的强度和韧性;纳米二氧化钛能在光照的条件下有效抑制细菌的生长。

[0022] (4)本发明的石材防护剂为纳米防护材料,有效成分渗透性能好、附着力更强,能同时在表层和内部形成防护,进一步提高防护剂与石材相互作用,综合提高防护性能。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施例对本发明进行详细描述,本部分的描述仅是示范性和解释性,不应对本发明的保护范围有任何的限制作用。

[0024] 实施例1

[0025] 一种纳米水性石材防护剂,按重量份数计,其包括如下组分:固含量为20wt%的有机硅改性聚乙烯醇分散液70份,纳米二氧化硅3份,纳米二氧化钛1份,乳化剂司班-605份。

[0026] 本实施例所述纳米水性石材防护剂的制备方法,包括以下步骤:

[0027] 1)将10g甲基三甲氧基硅烷和40g聚乙烯醇(Mw=5000)溶解在200g水中,加入

0.8g98%浓硫酸并升温至80℃,搅拌条件下反应4h,冷却至室温得到固含量为20wt%的有机硅改性聚乙烯醇分散液;

[0028] 2)称取步骤1)制备的有机硅改性聚乙烯醇分散液70g,加入3g纳米二氧化硅、1g纳米二氧化钛、5g司班-60,在室温下1000r/min搅拌20min,得到纳米水性石材防护剂。

[0029] 实施例2

[0030] 一种纳米水性石材防护剂,按重量份数计,其包括如下组分:固含量为40wt%的有机硅改性聚乙烯醇分散液80份,纳米二氧化硅5份,纳米二氧化钛3份,乳化剂OP-105份,乳化剂司班-605份。

[0031] 本实施例所述纳米水性石材防护剂的制备方法,包括以下步骤:

[0032] 1)将5g甲基三甲氧基硅烷、5g四甲氧基硅烷和90g聚乙烯醇( $M_w=50000$ )溶解在150g水中,加入7.2g 38%浓盐酸并升温至100℃,搅拌条件下反应6h,冷却至室温得到固含量约为40wt%的有机硅改性聚乙烯醇分散液;

[0033] 2)称取步骤1)制备的有机硅改性聚乙烯醇分散液80g,加入5g纳米二氧化硅、3g纳米二氧化钛、5g司班-60和5gOP-10,在室温3000r/min条件下搅拌40min,得到纳米水性石材防护剂。

[0034] 实施例3

[0035] 一种纳米水性石材防护剂,按重量份数计,其包括如下组分:固含量为30wt%的有机硅改性聚乙烯醇分散液75份,纳米二氧化硅4份,纳米二氧化钛2份,乳化剂司班-806份。

[0036] 本实施例所述纳米水性石材防护剂的制备方法,包括以下步骤:

[0037] 1)将10g乙氧基三甲氧基硅烷和50g聚乙烯醇( $M_w=50000$ )溶解在140g水中,加入2.5g36%浓盐酸并升温至90℃,搅拌条件下反应6h,冷却至室温得到固含量约为30%的有机硅改性聚乙烯醇分散液;

[0038] 2)称取步骤1)制备的有机硅改性聚乙烯醇分散液75g,加入4g纳米二氧化硅、2g纳米二氧化钛和6g司班-80,在室温2000r/min条件下搅拌30min,得到纳米水性石材防护剂。

[0039] 实施例4

[0040] 一种纳米水性石材防护剂,按重量份数计,其包括如下组分:固含量为20wt%的有机硅改性聚乙烯醇分散液70份,纳米二氧化硅4份,纳米二氧化钛2份,乳化剂吐温-608份。

[0041] 本实施例所述纳米水性石材防护剂的制备方法,包括以下步骤:

[0042] 1)将10g苯基三甲氧基硅烷和50g聚乙烯醇( $M_w=5000$ )溶解在240g水中,加入2.5g98%浓硫酸并升温至90℃,搅拌条件下反应4h,冷却至室温得到固含量为20%的有机硅改性聚乙烯醇分散液;

[0043] 2)称取步骤1)制备的有机硅改性聚乙烯醇分散液70g,加入4g纳米二氧化硅、2g纳米二氧化钛和8g吐温-60,在室温2000r/min条件下搅拌30min,得到纳米水性石材防护剂。

[0044] 实施例5

[0045] 一种纳米水性石材防护剂,按重量份数计,其包括如下组分:固含量为40wt%的有机硅改性聚乙烯醇分散液80份,纳米二氧化硅5份,纳米二氧化钛1份,乳化剂吐温-808份。

[0046] 本实施例所述纳米水性石材防护剂的制备方法,包括以下步骤:

[0047] 1)将10g四甲氧基硅烷和70g聚乙烯醇( $M_w=5000$ )溶解在120g水中,加入3.5g98%浓硫酸并升温至80℃,搅拌条件下反应6h,冷却至室温得到固含量为40%的有机硅改性聚

乙烯醇分散液；

[0048] 2)称取步骤1)制备的有机硅改性聚乙烯醇分散液80g,加入5g纳米二氧化硅、1g纳米二氧化钛和8g吐温-80,在室温2000r/min条件下搅拌30min,得到纳米水性石材防护剂。

[0049] 1、本发明实施例1-6制备的纳米水性石材防护剂的粒径检测

[0050] 对实施例制备的纳米水性石材防护剂用英国马尔文纳米激光粒度仪进行粒度测试,检测结果见下表1。

[0051] 表1.粒度测试结果

[0052]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
粒度(nm)	64	88	75	69	80

[0053] 由上表1检测结果可知,实施例所得的纳米水性石材防护剂的粒径都在60-90nm之间,属于纳米材料,具有很好的渗透性和附着力,能保证耐候抗污的有机硅成分及无机填料(纳米二氧化硅、纳米二氧化钛)有效的渗透到石材空隙内部,提高防护剂与石材间的相互作用,同时在石材表面和内部形成结合紧密的保护层。

[0054] 2、本发明实施例1-6制备的纳米水性石材防护剂的防护性能应用测试:

[0055] 上述实施例所得纳米水性防护剂分别涂覆于大理石上,用量为每平方米大理石均匀涂覆50g,按照JC/T 973-2005《建筑装饰用天然石材防护剂》标准检测防护性能,详细检测结果见下表2。

[0056] 表2.防护性能检测结果

[0057]

检测项目	标准要求			检测结果				
	优等品	一等品	合格品	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
防水性	≥85%	70-85%	50-70%	90%	95%	88%	90%	93%
耐污染性	植物油	0级		1级	0级	0级	0级	0级
	蓝墨水	0级		1级	0级	0级	0级	0级
耐酸性	≥40%			55%	65%	47%	55%	50%
耐碱性				54%	60%	49%	57%	52%
耐紫外				52%	61%	50%	59%	56%
pH	3-13			5	5	5	5	5
稳定性	无分层、漂油、沉淀			无分层、漂油、沉淀				
对石材颜色影响	保持石材颜色基本不变			保持石材颜色基本不变				

[0058] 由上表2检测结果可知,实施例所得的纳米水性石材防护剂完全符合建材行标JC/T 973-2005《建筑装饰用天然石材防护剂》中所规定的各项性能指标的要求,且防水性和耐污染性均属于优等品。另外,本发明同时引入了高键能的烷氧基硅烷和纳米二氧化硅,因而具有很好的耐酸、耐碱性;纳米二氧化钛的引入可以吸收紫外光的能量抑制细菌的生长,从而提高耐紫外性;本发明的石材防护剂为水性,引入水溶性的聚乙烯醇提高有机成分、填料的分散稳定性,因而不存在分层、漂油、沉淀的问题。

[0059] 特别地,实施例2防水性为优等品(95%),耐污染性0级,耐候性(耐酸、耐碱、耐紫

外)最好,综合性能优异,为更优选的实施例。相对于其他实施例,实施例综合性能优异的原因在于:(1)实施例2中所选用的烷氧基硅烷为甲基三甲氧基硅烷与四甲氧基硅烷的混合物,同时具有疏水性的烷基和四官能度的单体,反应后有机硅改性聚乙烯醇的端基数量更多,能更好的与石材表面的羟基作用,得到结合更紧密的防水、耐候、抗污防护层;(2)实施例2中所选用的聚乙烯醇分子量更大、比例更高,使得本发明的水性石材防护剂的分散稳定性更好;(3)实施例2中所选用的乳化剂为司班-60和OP-10的混合物,分散效果更好,能提高产品中无机填料的分散均匀性及产品的分散稳定性;(4)实施例2中有机硅改性聚乙烯醇的固含量、增强增韧纳米二氧化硅、吸光抑菌纳米二氧化钛的用量更高,但对于纳米水性石材防护剂而言,并不是总有效成分越高越好,同时还需要保证其粒径在纳米范围内,如果粒径超出纳米材料的范围(1-100nm),就会影响产品的渗透性能,粒径太小容易被吸附到微孔内部,又不利于聚合物成膜,而实施例2所得纳米石材防护剂的粒径为88nm,相对于其他实施例粒径更大,更容易形成保护膜,同时又属于纳米材料范围,渗透性强。

[0060] 以上仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。