

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01F 3/08

B01F 17/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00809452.7

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1182912C

[22] 申请日 2000.6.19 [21] 申请号 00809452.7

[30] 优先权

[32] 1999.6.25 [33] US [31] 09/344,768

[86] 国际申请 PCT/US2000/016874 2000.6.19

[87] 国际公布 WO2001/000309 英 2001.1.4

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.25

[71] 专利权人 克鲁普顿公司

地址 美国康涅狄格

[72] 发明人 T·M·梅达 A·查维斯

审查员 马 玉

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄淑辉

权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 可水解硅烷乳液及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及用浓缩油制备可水解硅烷如烷氧基硅烷的乳液的方法。初始,对乳化剂与水进行搅拌,然后,将可水解硅烷加至该乳化剂与水的搅拌混合物中,制得一种浓缩油。接着,将额外的水分散于浓缩油中,形成所需乳液。用这种方法制备的乳液具有 6 个月或更长的贮存稳定性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种用于制备水包油乳液的方法，该乳液包括至少一种可水解的硅烷，至少一种乳化剂及水，该方法包括步骤：

I)将至少一种乳化剂以重量比 1.5:1.0-1.0:4.0 分散在水中；

II)通过混合所述乳化剂和水与至少一种可水解硅烷，制备一种浓缩油，该可水解硅烷具有通式：



其中

R^1 是杂原子取代的烃基团；

R^2 独立地是未被取代的烃基团；

R^3 是具有 2-10 个碳原子的烷基、烷氧基烷基、芳基或芳烷基；
和

a 为 0-3，b 为 0-2；

条件是 $a+b = 1, 2$ 或 3 ；

以使所述浓缩油包括按每 100 重量份至少一种可水解硅烷计的 1-28 重量份所述乳化剂，和 1-55 重量份水；

III)缓慢掺水至所述浓缩油中，直到所述浓缩油出现反相。

2、按照权利要求 1 的方法，其中所述硅烷是水不溶性的。

3、按照权利要求 1 的方法，其中所述硅烷在水中的溶解度小于 8.0 重量%。

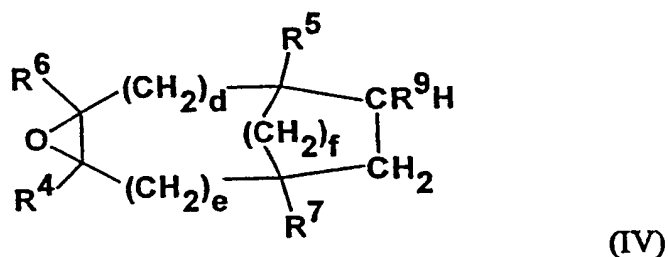
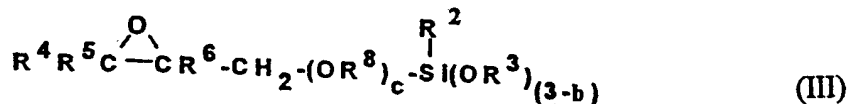
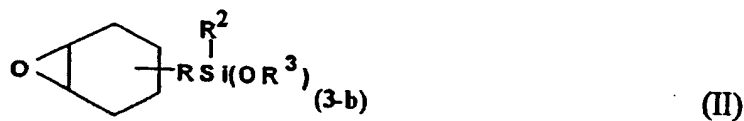
4、按照权利要求 1 的方法，其中所述乳液是无硅油的。

5、按照权利要求 1 的方法，其中 R^3 选自乙基、正丙基、正丁基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、异丁基、仲丁基、叔丁基、仲戊基、4-甲基-2-戊基、正丁氧乙基、甲氧丙基、苯基、苄基、乙基苯基、及其混合物。

6、按照权利要求 1 的方法，其中所述可水解硅烷具有至少一个环氧基团。

7、按照权利要求 1 的方法，其中所述可水解硅烷是环氧官能化

的硅烷，其化学式：



R 是 $(\text{CH}_2)_m$ ，此处 m 为 0-6；

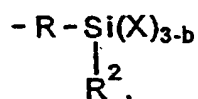
R^2 独立地是未被取代的烃基团；

R^3 是具有 2-10 个碳原子的烷基、烷氧基烷基、芳基或芳烷基；

R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 为氢或具有 1-6 个碳原子的一价烃基；

R^8 为具有 1-4 个碳原子的烷基，或具有 6-10 个碳原子的芳烷基或芳基；

R^9 具有以下通式：



X 是 OR^3 ， R^3 的定义如上所述； R^2 的定义如上所述；

b 为 0、1 或 2；

c、d 和 e 是 0 或 1；和

f 是 0、1 或 2。

8、按照权利要求 1 的方法，其中所述乳化剂选自非离子的、阴

离子的、阳离子的、两性的表面活性剂，和其混合物。

9、按照权利要求1的方法，其中所述乳化剂的 HLB 为 1.5-2.0。

10、按照权利要求1的方法，其中所述乳化剂是一种混合物，所述混合物的 HLB 为 4-17。

11、按照权利要求1的方法，其中所述乳化剂是脱水山梨糖醇单硬脂酸酯，脱水山梨糖醇单油酸酯，或其混合物。

12、按照权利要求1的方法，其中制备水包油乳液的总组合物的 pH 值为 5.5-8.5。

13、按照权利要求1的方法，其中所述水包油乳液的乳液平均粒度为 0.04-1 微米。

14、按照权利要求1的方法，其中所述 R^1 是通过 Si-C 键与所述硅烷的硅原子相连的一价有机基团，且其上具有至少一个醚、酯、氨基甲酸酯、异氰酸酯、硫醚、多硫化物、嵌段硫醇、酰胺、氰基、环氧基、胂盐基，或其混合物。

15、按照权利要求1的方法，其中 R^1 被选自硫、氧、卤素、环氧基、甲基丙烯酰氧基，丙烯酰氧基、羧基、酯、氰基、聚氧化烯、和其混合物中的一种所取代。

16、按照权利要求1的方法，其中所述浓缩油粘度为约 100,000 cPs 以上。

17、按照权利要求1的方法，其中所述最终乳液的粘度为约 1-18 cPs。

18、按照权利要求1的方法，其中 R^2 选自烯丙基、甲基、乙基、异丙基、异丁基、叔丁基、戊基、环己基、癸基、十二烷基、十八烷基、辛基、苯基、苄基、萘基、乙烯基、甲基苯基、2-苯基乙基、炔丙基、苯乙烯基、和其混合物。

19、按照权利要求1的方法，其中 R^2 选自甲基、乙基和苯基。

可水解硅烷乳液及其制备方法

发明领域

本发明涉及一种用浓缩油制备可水解硅烷乳液的方法。乳化剂是无硅油的。

初期，对该乳化剂与水进行搅拌。然后，将可水解硅烷添加至乳化剂和水的搅拌混合物中，制备一种浓缩油。接着，将额外的水分散于该浓缩油中，直至出现反相，形成所需的水包油乳液。用这种方法制备的乳液具有6个月以上的贮存稳定性。

发明背景

一般，由于烷氧基硅烷在乳化过程及老化后的水解和缩合，所以制取可水解硅烷如烷氧基硅烷的乳液是困难的。以前，采用将硅烷与乳化剂结合，形成一种均匀的混合物，接着以极快的速度加入水，制成了可水解硅烷的乳液。将pH值控制在中性附近，可防止硅烷的大量早期水解。另外，将乳化剂加至水中，然后加硅烷，并使该混合物均质化。

在US 4,877,654 (1989年10月31日颁布)中，Wilson描述了可用于使多孔基质防水的水乳液，其包括(a)在可测定pH值范围内基本水解稳定的可水解硅烷、乳化剂及水。该乳液是通过将烷氧基硅烷及乳化剂添加至韦林氏挽合器(Waring® Blender)中，然后随混合速度增快缓慢加水而制得的。加入缓冲剂，以保持pH值在可测定pH值稳定范围内。但是，高速度的韦林氏挽合混合器，对工业大规模制备是不实用的。

Schamberg等人在US 5,091,002 (1992年2月25日颁布)中描述了可用于对多孔矿物建筑材料进行防水浸渍的水乳液，其包括由烷氧基硅烷及烷氧基聚硅氧烷、乳化剂与水的混合物构成的一种乳液。

所述乳液是通过将乳化剂加至水中而制得的。接着，搅拌加入烷氧基硅烷，并用间隙型均质器，使该混合物均质化。另外，该乳液可通过用或不用极少量的水，尤其用5-10%重量的表面活性剂，混合硅烷及乳化剂，然后添加所需总量的水来制备。

Von Au 等人在 US 5,443,627 中（1995 年 8 月 22 日颁布）描述了含有无碱氮有机聚硅氧烷、烷基三烷氧基硅烷、乳化剂及水的乳液。对这些乳液采用常规制备水乳液的方法制备。优选地是，使部分水与有机聚硅氧烷、烷基三烷氧基硅烷及乳化剂乳化，直至形成粘稠的油相，然后再对余下部分的水进行乳化，形成不太粘的乳液。

Suzuki 在 US 5,226,954（1993 年 7 月 13 日颁布）中描述了一种水乳液，包括单烷基三烷氧基硅烷和/或其缩合物、阴离子乳化剂与非离子乳化剂的乳化剂混合物，此乳化剂混合物稳定时间长，具有极好的防水性。制备该乳液采用了将硅烷与表面活性剂混合，接着在大于 1000 转/分的高速搅拌下缓慢加水的方法。

Suzuki 在 US 5,746,810（1998 年 5 月 5 日颁布）中描述了烷基烷氧基硅烷、水和乳化剂的一种水乳液，其具有长期稳定的乳液状态。该乳液的制备是采用乳化及分散设备，在足以形成乳液的条件下，使烷基烷氧基硅烷、水、乳化剂及任选的其它添加剂进行乳化，其中于水中的烷基烷氧基硅烷的液滴直径为 0.5-10 μm 。

Chen 等人在 US 5,393,330（1995 年 2 月 28 日颁布）中描述了砖石建筑防水剂，包括由烷基烷氧基硅烷与季铵表面活性剂或季铵表面活性剂与氨基和/或非离子表面活性剂的混合物构成的水乳液。该乳液一般是采用使表面活性剂与烷基三烷氧基硅烷进行混合、加水及调混的方法制备的。

Chen 等人在 US 5,686,523（1997 年 11 月 11 日颁布）中描述了含稳定硅烷的组合物，包括 (I) 水不溶性或微溶的烷氧基硅烷、(II) 乳化剂、(III) 水及 (IV) 含烷氧基硅烷官能团的水可分散或乳化的聚合物。通过对乳化剂 (II) 与烷氧基硅烷 (I) 进行混合、加水 (III) 及搅拌来制备前体硅烷乳液。将该前体烷氧基硅烷乳液加至反应性分散聚合物 (IV)

中，或加至含有(II)、(III)和(IV)的反应性聚合物乳液中。混合这些组分所用的方法不是关键性的，任何通常使用的低剪切设备均适宜。可在包装及存储之前或即刻应用之前进行混合，如一个两部分系统的情况一样。

Osterholtz 等人在 US 5,714,532 (1998 年 2 月 3 日颁布)中描述了一种稳定的环氧硅烷乳液及其制备方法。该组合物包括(I)水不溶性或微溶的环氧硅烷、(II)乳化剂、(III)水；及(IV)含带有活性氢的官能团的水可分散聚合物。前体环氧硅烷乳液是通过对乳化剂(II)与环氧官能的硅烷(I)进行混合、加入水(III)至混合物中且搅拌的方法制得的。然后，将该前体环氧硅烷加至反应性聚合物(IV)中，或加至其内可包括(II)、(III)及(IV)的反应性聚合物乳液中。混合这些组分所用的方法不是关键性的。

发明概述

本发明人现已发现了一种制备可水解硅烷乳液的方法，该乳液包括水不溶性或微溶的硅烷、至少一种乳化剂和水，这种方法利用了水包油的逆过程。所得烷氧基硅烷乳液具有极好的抗水解性，且在乳化过程中或在环境条件下 6 个月或更长时期内没有明显的缩合，得到了一种贮存稳定性得到改善的乳液。

该乳液包含一种烷氧基硅烷，其化学通式为：

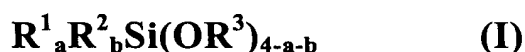


在此 R^1 是杂原子取代的烃基团； R^2 独立地是未被取代的烃基团； R^3 是具有 2-10 个碳原子的烷基、烷氧基烷基、芳基或芳烷基；且 a 是 0-3， b 是 0-2；条件是 $a+b=1, 2$ 或 3；且各 R 基团是环状的、支链的或直链的；至少一种乳化剂；和水。

制备本发明逆乳液的方法包括，在水中分散至少一种乳化剂，添加本发明的可水解硅烷，以形成浓缩油，随后加水至该浓缩油中，直至出现所谓反相。

优选实施方案的详细说明

这里可用的硅烷是可水解的，并可包括具有以下通用结构的硅烷：



在此 R^1 是杂原子取代的烃基团； R^2 独立地是未被取代的烃基团； R^3 是具有 2-10 个碳原子的烷基、烷氧基烷基、芳基或芳烷基；且 a 是 0-3， b 是 0-2；条件为 $a+b=1, 2$ 或 3；各 R 基团是环状的、支链的或直链的；至少一种乳化剂；和水。

R^1 是杂原子取代的烃基。优选 R^1 被选自硫、氧、卤素、环氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基、羧基、酯、氰基、聚氧化烯、和其混合物中的一种所取代。实例包括通过 Si-C 键与硅烷的 Si 原子连接的一价有机基团，且其上具有一个或多个醚、酯、氨基甲酸酯、异氰酸酯、硫醚、多硫化物、嵌段硫醇、酰胺、氰基、环氧基或肟盐基(oximato)。

示例的含醚基团包括烷氧乙基或烷氧丙基及聚醚基团，尤其是由于烯丙基起始的聚环氧乙烷、烯丙基起始的聚环氧丙烷或烯丙基起始的环氧乙烷/环氧丙烷共聚物的硅氢化(hydrosilation)的结果所获得的那些基团。醚基团也可通过对甲硅烷基烷基氢氧化物的醚化作用而提供。

示例的含酯基团是醋酸酯、丙酸酯、辛酸酯、安息香酸酯、脂肪酸或酸封端的聚酯、羧烷基酯基团，例如乙酰氧丙基、丙酰氧丙基、苯甲酰氧乙基等。

示例的含氨基甲酸酯基团可以通过甲硅烷基烷基异氰酸酯与醇反应而获得的基团，而且可包括聚氨基甲酸酯以及单氨基甲酸酯基(mono-carbamato)结构。具体这些基团包括：丙基-N-氨基甲酸乙基(carbamatoethyl)、丙基-N-氨基甲酸甲基、乙基-N-氨基甲酸乙基和丙基-N-氨基甲酸异丙基。

示例的含酰胺基团是适当衍生于氨基烷基基团的、用诸如醋酸甲酯、丙酸甲酯或脂肪酸酯等的羧酸酯酰胺化的基团。具体这些基团包括 3-乙酰氨基丙基、2-丙酰氨基乙基、3-椰油酰氨基丙基。

多硫化物包括其中具有 $-\text{S}_n-$ 官能性的基团，此处 n 是 2-8，优选

是 2 - 4、尤其是二硫化物及四硫化物。具体这些基团包括：
 $C_4H_9-SS-C_3H_6-$ 及 $C_2H_5-SS-C_2H_4-$ 。

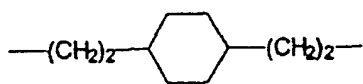
嵌段硫醇是通过巯基与随后可除去的嵌段剂反应而产生的官能团。示例的嵌段硫醇基团包括硫酯及其它披露于 WO 99/09036 共同待审的申请中(1998 年 8 月 21 日申请, 指定 US)的基团。

可插入嵌段硫醇基团中的硅烷的典型实例包括: 3 - 甲基二乙氧甲硅烷基丙基硫代醋酸酯、3 - 三甲氧甲硅烷基丙基硫代醋酸酯、3 - 三乙氧甲硅烷基丙基硫代醋酸酯、3 - 三甲氧甲硅烷基丙基硫代丙酸酯、3 - 三乙氧甲硅烷基丙基硫代苯甲酸酯、3 - 三乙氧甲硅烷基乙基硫代醋酸酯、3 - 三乙氧甲硅烷基甲基硫代醋酸酯、3 - 三乙氧甲硅烷基丙基硫代辛酸酯及其它列于 1998 年 8 月 21 日申请的 WO 99/09036 中的化合物。

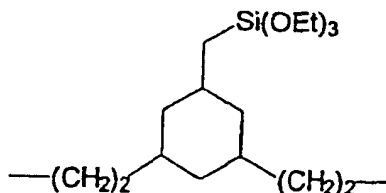
含氰基的基团以 3 - 氰乙基为示例。

含环氧的基团以环氧丙氧丙基和 β - (3,4-环氧环己基)乙基为示例。

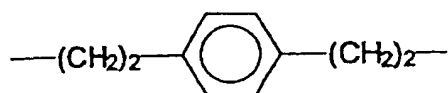
R^1 基团也可以被甲硅烷基取代。例如, R^1 可以是 -A-W 基团, 它包括甲硅烷基团 W 和二价连接基团 A, 其通过 Si-C 键与基团 W 连接。二价连接基团 A, 在该分子的多个硅原子间产生了非硅氧烷桥。该连接基团 A 可在结构中包含杂原子, 只要在连接基团末端用 Si-C 键形成各自与硅的连接。该连接基团可以是直链、支链或环状的, 也可以是烯属或芳族不饱和的。该连接基团可以是例如亚烷基、烷芳亚烷基或烷亚芳基, 或可以是能被含杂原子的有机结构隔断的亚烷基, 该有机结构诸如醚, 包括聚醚; 酯, 包括聚酯; 氨基甲酸酯, 包括聚氨基甲酸酯; 异氰脲酸酯; 硫醚; 多硫化物, 包括二硫化物及四硫化物, 等等。优选该连接基团是 2 - 12 个碳原子的亚烷基。该连接基团 A 可以被甲硅烷基或甲硅烷氧基官能团以及不饱和基团所取代。确实, 基团 A 可与连接在该基团任一末端上相对直链的硅氧烷链构成骨架的一部分。连接基团 A 的实例包括: 脂环族基团, 如 1, 4-二亚乙基环亚己基:



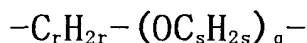
或 1,3,-二亚乙基-5-三乙氧甲硅烷基乙基环亚己基：



支链或直链的脂肪族基团，如亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,3-亚丁基、1,2-亚丁基或 2,2-二甲基-1,3-亚丙基；亚芳基基团，如 1,4-亚苯基；烷芳基亚烷基基团，如 1,4-二亚乙基亚苯基：



化学式中的二价聚醚基团如下：



在此 q 为 1-50，优选 1-5；r 及 s 为 2-6 的整数；含二价硫醚或多硫化物的基团的化学式为：



在此 t 是 2-16，优选 2-4；u 是 1-8，优选 2-4。优选该连接基团是具有 2-12 个碳原子、更优选具有 2-3 个碳原子的亚烷基。

结构-AW 中的甲硅烷基官能团 W 可以是具有可水解官能性的如烷氧基的甲硅烷基基团。优选地是，该甲硅烷基基团 W 是烷氧甲硅烷基基团，更优选是二烷氧甲硅烷基，最优选是三烷氧甲硅烷基基团。

优选基团-A-W 可表示为 $-C_fH_{2f}-SiR^1_g(X)_{3-g}-$ ，其中结构 $-C_fH_{2f}-$ 相当于 A，结构 $-SiR^1_g(X)_{3-g}-$ 相当于 W。适当地，f=2-12，g=0-2，X 是可水解的基团，如烷氧基或芳氧基，而 R¹ 同前规定。更优选地是，f=2-6，

$g = 0-1$, X 是甲氧基或乙氧基, 及 R^1 是甲基。示例的这些基团是 $-C_2H_4Si(OCH_3)_3$; $-C_2H_4Si(OC_2H_5)_3-$; $-C_2H_4Si(OCH_3)_2(CH_3)$; $-C_2H_4(C_6H_9)(C_2H_4Si(OCH_3)_3)_2$; 及 $-C_2H_4(C_5H_8)C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$ 。

R^2 是未被取代的(例如用杂原子)烃基团, 可以是饱和或不饱和的脂肪族或芳族烃, 如具有 1-10 个碳原子的烷基(直链或支链)、环烷基、烷氧基取代的烷基、芳基或烷芳基。示例的未被取代的 R^2 基团是甲基、乙基、异丙基、异丁基、叔丁基、戊基、环己基、辛基、癸基、十二烷基、十八烷基、苯基、苜基或萘基。甲基、乙基及苯基是优选的 R^2 基团。 R^2 也可含有烯属或炔属不饱和基。这些 R^2 基团的实例包括乙烯基、烯丙基、炔丙基、苯乙烯基等等。

R^3 是具有 2-10 个碳原子的烷基、烷氧基烷基、芳基或芳烷基。其实例包括乙基、正丙基、正丁基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基, 以及环状基团, 如环戊基、环己基、环庚基和环辛基。对于 R^3 说明性的适宜的支链烃基是烷基, 如异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、仲戊基及 4-甲基-2-戊基。烷氧烷基基团可以用正丁氧乙基及甲氧丙基为示例。芳基基团可以苯基为示例, 芳烷基可以苜基或乙基苯基为示例。

术语不溶性或微溶的硅烷包括在水中溶解度小于约 8.0 重量%的那些硅烷。水不溶性硅烷是优选的。但是, 在这些硅烷内尤其不能包括水溶性硅烷, 因为由这种硅烷构成的组合物随时间延长不稳定, 即在环境条件下不超过二至三天。

所述硅烷一般在室温下的粘度为约 0.5 至 15 厘沲。

具体适宜的硅烷包括: β -(3,4-环氧环己基)-乙基三乙氧硅烷、4-(甲基二乙氧甲硅烷基)-1,2-环氧环己烷、3-(3,4-环氧环己基)-丙基三(异丁氧)硅烷、3-(2,3-环氧丁氧)丙基三乙氧硅烷、[2.2.1]双环庚烷-2,3-环氧-5-(2-三乙氧甲硅烷基)乙基、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三异丙氧硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-乙基三异丁氧硅烷、3-环氧丙氧丙基三异丁氧硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三乙氧硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三异丙氧硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三乙

甲基及萘基)及芳烷基(如苄基及2-苄乙基)等等。

R^4 、 R^5 、 R^6 或 R^7 是氢原子或具有 1-6 个碳原子的一价烃基团，其示例为烷基(如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基及异丁基)、链烯基(如乙烯基及烯丙基)、及芳基(如苯基)。这些烃基团可以是其中部分或所有氢原子被卤素原子及包括氟基及环氧基在内的官能团取代的。

本发明的硅烷，按乳液总重量计，可用约 0.1-60 重量%。

在本发明实施中可采用这些硅烷的混合物，也不致违背本发明精神及范围。

这里使用的乳化剂或表面活性剂包括非离子的、阴离子的、阳离子的及两性的表面活性剂，或其混合物。

非离子型表面活性剂的实例包括烯化氧，包括环氧乙烷、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧化乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯。

更具体地说，非离子型表面活性剂可包括：单硬脂酸甘油酯、单油酸甘油酯、脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇三硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇三油酸酯、脱水山梨糖醇单倍半油酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇三硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇四油酸酯、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯高级醇醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯苯基醚等。

这里有用的阴离子表面活性剂包括脂肪酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基磷酸盐、烷基烯丙基硫酸酯盐及聚氧乙烯烷基磷酸酯。

特别地是，阴离子表面活性剂包括十二烷基硫酸钠、三乙醇胺十二烷基硫酸盐、十二烷基硫酸铵、十二烷基苯磺酸钠、烷基萘磺酸钠、

二烷基磺丁二酸钠、烷基二苯基醚二磺酸钠、二乙醇胺烷基磷酸盐、烷基磷酸钾、聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠、聚氧乙烯烷基醚硫酸钠、三乙醇胺聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、链烷磺酸钠、混合脂肪酸钠皂、半硬化牛油脂肪酸钾皂、硬脂酸钠皂、油酸钾皂、蓖麻油钾皂、高级醇硫酸钠、 β -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐、专用芳族磺酸福尔马林缩合物、专用芳族磺酸福尔马林缩合物、专用芳族磺酸福尔马林缩合物、专用羧酸型表面活性剂、专用多羧酸型高分子量表面活性剂等等。

阳离子表面活性剂的实例包括：季铵盐，如长链烷基三甲基铵盐、长链烷基苄基二甲基铵盐及二(长链烷基)二甲基铵盐。

用于本发明另外可列举的表面活性剂为 1998 年 McCutcheon 专著 Vol.1：“乳化剂和洗涤剂”(Emulsifiers and Detergents)，北美版(The Manufacturing Confectioner Publishing Co., Glen Rock)，1998)所述的那些，在此引作参考。

这些乳化剂可以是在纯硅烷中可溶或不溶解的。

对表面活性剂的适当的 HLB(亲水亲油平衡值)的选择要与被乳化的具体硅烷的 HLB 相当。选择物质最佳 HLB 的方法对本领域技术人员是众所周知的，这些方法被描述于“The HLB System”中(由 ICI Americas Inc. 公司出版，Wilmington, DE)。表面活性剂的 HLB 按分子结构分类，因此它可用于预测单个分子的性能。

但是，优选地是，对于本发明的水包油乳液，该乳化剂的 HLB 应当为约 1.5-20，更优选为约 4-17，最优选为约 9-12。乳化剂的混合物也是可用的，只要所得乳化剂混合物的 HLB 保持在所希望的范围内。例如，如果采用 HLB 小于 1.5 的乳化剂，则还应采用一种高 HLB 的乳化剂，或如果所用乳化剂 HLB 大于 20，就应结合采用一种低 HLB 的乳化剂，从而使 HLB 在适用的范围内。

优选的乳化剂包括：脱水山梨糖醇单硬脂酸酯(HLB=4.7)、POE(20)脱水山梨糖醇单油酸酯(HLB=15.0)及仲醇乙氧基化物。但是，乳化剂的选择取决于所用的硅烷。

对于被乳化的硅烷，可采用乳化剂的混合物，以达到所要求的 HLB。

乳化剂的 HLB 可高可低,只要所得混合物的 HLB 在所要求的范围内。

浓缩油中乳化剂含量为每 100 重量份烷氧基硅烷约 1-28 重量份。

为降低硅烷水解及缩合的程度,应该保持 pH 值在约 5.5-8.5 之间。总组合物的 pH 值会影响对水稳定性。如果允许 pH 值在此范围外变化,硅烷水解及缩合的速率会加快,而且造成储存期更短。

高酸性或高碱度会催化环氧硅烷的烷氧基硅烷基团的水解及缩合。组合物 pH 越接近中性(即 $\text{pH} = 7$),该乳液的稳定性越好。因此,总组合物的优选 pH 值范围在大约 5.5-8.5。可用于调节 pH 值的物质是有机或无机缓冲剂,包括醋酸钠、柠檬酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠及相应的钾盐。

概括地说,浓缩油的制备包括将表面活性剂分散在水中,添加构成浓缩油的可水解硅烷,有时本领域称其为“油脂”,然后缓慢将额外的水添加至该浓缩油中,直至反相出现,形成所希望的水包油型乳液。

初期,在制备该浓缩油的第一步中,对乳化剂及水进行混合,乳化剂对水的重量比为约 1.5:1.0-1.0:4.0,优选约 1.0:1.0-1.0:3.0。

然后将本发明的可水解硅烷加至乳化剂/水的混合物中,形成油脂或糊状浓缩油。所得浓缩油可包含每 100 重量份硅烷约 1-55 重量份水,优选约 10-25 重量份水,和每 100 重量份硅烷约 1-28 重量份乳化剂,优选约 5-15 重量份乳化剂。

该浓缩油的粘度一般约 100,000cPs 或更高,更一般约 100,000-3,000,000 cPs,用带有 Helipath ST 及 TA 转轴的布氏 HB 系列粘度计测定。高粘度浓缩油允许混合物受到低能量的剪切。在初始阶段如果加水太多,随后的浓缩油粘度会太低,而且除非采用很高能量,否则是不可能对浓缩油进行充分剪切的。低能量输入使得可利用工业规模的混合器或搅拌器进行剪切。

在至少一种乳化剂为固体的情况下,可熔化该乳化剂,同时进行混合,然后向熔化的乳化剂中加初次水。初始阶段的加水量与前例乳化剂仅为液体的相同。为防止乳化剂再固化,可加热初始阶段所加的

水，使温度超过其加至乳化剂中之前的混合物的共熔点。加入烷氧基硅烷之前，可使乳化剂/水混合物冷却至 0-45℃之间，优选至小于 35℃，以使烷氧基硅烷在该过程中的水解减到最少。然后，缓慢加入烷氧基硅烷，以使其掺混至乳化剂混合物中形成浓缩油。

然后将水分散于该浓缩油中，形成所要求的水包油型乳液。首先将水缓慢加入，直至乳液变稀。这一点通常称为乳液反相。一般在每 100 重量份硅烷约 52 至 59 重量份水之间(或在大约 56 重量份水正负约 3 重量份)出现反相。将浓缩油分散在水中可采用本领域公知的许多机械设备。这些机械设备包括各种电动搅拌器、超声波混合器、掺混机、胶体磨、均质器或串联式混合器(in-line mixer)。一般采用搅拌器或混合器。

本发明的乳液不含硅氧烷或硅油。最终乳液的粘度为大约 1-18 cPs，优选为约 6-12 cPs，以 8 cPs 为最优选。所得乳液的粒度为约 1 μm 以下，优选为约 0.04-1 μm，其平均粒度为约 0.3 μm。

本发明的乳液可用作疏水剂、交联剂、分散助剂、增粘剂、表面改性剂、涂料、偶联剂等等。

偶联剂可用于许多场合，包括铸造树脂、装填组分、矿物处理、油漆、颜料分散剂等等。

本发明的组合物也可用于需要疏水或防水的建筑及土木工程工业中所用的任何类型的材料。这种材料包括诸如砖石建筑及木制品，包括砖、铺面材料、沥青、水泥、灰泥、模制品、屋面瓦、粉饰灰泥、镁氧水泥、包括电或热绝缘的绝缘材料、如用于火花塞的瓷器、石料、瓦片、人造石料、砖坯、混凝土、绝缘纤维板、矿石板、碎料板、石膏板等。

本发明的乳液可用于普通砖、铺地砖、面砖、沥青、水泥、混凝土、钢筋混凝土，以及诸如用于道路、停车场、停机坪、露天大型体育场、桥梁等方面的材料上。它们可用于排水系统的污水管上及用于排水瓦沟。

在新建筑结构中，该乳液可用于护脚块体，用于屋面瓦、烟囱内

衬、水泥、导管、石膏板、模制品、灰泥、粉饰灰泥、绝缘材料、硅藻土、砖坯、石料、人造石料、瓷器等等。

因为可混合，该乳液可掺混至诸如浇铸和硬化之前的水泥或混凝土中。

该乳液可用于木材及木制品，包括例如用于新结构中的碎料板及矿石板。

本发明的组合物不局限于这里所列的那些应用，而这仅是一种说明性的列示。

将该组合物涂敷至基底上，可采用任何普通的涂刷方法，包括滚涂、喷涂、挤压、刷涂等，或可将它们掺混至胶料、胶粘剂或密封剂配方中。

可将抗菌的化合物或杀虫剂加至该组合物中，以提高其耐霉菌生长性。本领域技术人员对可利用的杀虫剂是熟悉的，但该基团中所包括有二偶氮烷基脲、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇等,及其组合。用于本发明的另一列表杀虫剂可以是 1998 年 McCutcheon 专著的 Vol. 2: “功能材料” (Functional Materials) 中所描述的那些。这些添加剂，按该组合物计，一般可用约 0.1-5 重量%。

其它任选的成分包括 pH 缓冲剂、香料、颜料、染料、增稠剂、起泡剂、消泡剂等等。

下述非限制性实施例进一步地说明了本发明的可水解硅烷基乳液。

实施例

实施例 1

取 2 重量份 SPAN 60(脱水山梨糖醇单硬脂酸酯)及 2 重量份 TWEEN 80(聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单油酸酯)的混合物，二者均由 ICI 公司(Wilmington, DE)提供，在 70℃ 的水浴中将其加热，以熔化固体表面活性剂。用 Cowles 分散器在 1700 转/分下搅拌该混合物，

于3分钟时间内加入3重量份温水至该搅拌的混合物中,以获得均匀的分散体。在环境温度下再加入另外3重量份水。将40重量份2-(3,4-环氧环己基)乙基-三乙氧基硅烷分几重量份加入此均匀分散体中。每添加一重量份后,对该混合物充分搅拌。在所有硅烷加入后,该浓缩油看似一种油脂浆。在恒定搅拌下向该浓缩油中加入49重量份水,得到可稳定6个月以上的白色乳液。加入1重量份 Germaben II 作为杀菌剂。

实施例 2

将2重量份 Span 60(脱水山梨糖醇单硬脂酸酯)及2重量份 Tween 40(聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单棕榈酸酯)的混合物在70℃的水浴中加热,以熔化该固体表面活性剂。用机械搅拌器在1700转/分下搅拌该混合物,于3分钟时间内加入3重量份温水至该搅拌的混合物中,以获得均匀分散体。在环境温度下另外加入3重量份水。将40重量份2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷分几重量份加入此均匀分散体中。每添加一重量份后,对该混合物进行充分搅拌。在所有硅烷加入后,浓缩油看似油脂浆。在恒定搅拌下向该浓缩油中加入49重量份水,得到白色乳液。加入1重量份 Germaben II 作为杀虫剂。

实施例 3

取15.5重量份 Tergitol®15-S-3(3摩尔EO)及9.5重量份 Tergitol®15-S-15(15摩尔EO),用机械搅拌设备在约1700转/分下将其混合一起,两者均为C₁₁-C₁₅仲醇乙氧基化物,由 Union Carbide Corp. (Danbury, CT)提供,然后加入40重量份水,并加以混合,直至形成均匀分散体。取双(3-三乙氧甲硅烷基丙基)二硫化物200重量份,缓慢加至充分搅拌的该混合物中。在硅烷加入后,得到的浓缩油具有油脂、糊状外观。然后,在恒定搅拌下加入水235重量份,直到反相,得到白色乳液。

对照实施例 A

将 1.46 重量份 Span 60 (脱水山梨糖醇单硬脂酸酯)及 1.54 重量份 Tween 40(聚氧乙烯(20)脱水山梨糖醇单棕榈酸酯)的混合物在 60℃ 的水浴中加热，以熔化该固体表面活性剂。用机械搅拌器以 1400 转 / 分搅拌该混合物。向该搅拌的混合物中加入 40 重量份 2 -(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷，并升高搅拌速度至 2400 转 / 分。在恒定搅拌下向该混合物中加入 56.5 重量份水，得到白色乳液。加入 1 重量份 Germaben II 作为杀虫剂。然后，将该乳液转移至韦林氏搀合器中，混合几分钟。该乳液稳定不足 2 月。