

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 83/05



[12] 发明专利说明书

C08L 83/04 C04B 41/49

C09D183/04 C09D183/05

[21] ZL 专利号 99803927.6

[43] 授权公告日 2003 年 8 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1117820C

[22] 申请日 1999.3.25 [21] 申请号 99803927.6

[30] 优先权

[32] 1998. 3. 30 [33] US [31] 09/050,389

[86] 国际申请 PCT/US99/06290 1999.3.25

[87] 国际公布 WO99/50355 英 1999.10.7

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.12

[71] 专利权人 道·康宁公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 安·毕 唐纳德·泰勒·莱尔斯

弗朗西斯科·格拉尔多·派伦西亚·
威尔海尔

[56] 参考文献

CN1102841A 1995.05.24 C08L83/04

US4643771A 1987.02.17 C04B11/00

US4648904A 1987.03.10 C09D5/20

US5091002A 1992.02.25 C04B41/64

US5110684A 1992.05.05 B32B13/00

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 王维玉 王达佐

权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 用于砖石建筑材料的贮存稳定的防水性组合物

[57] 摘要

本发明公开了贮存稳定的组合物，它用来赋予砖石建筑材料以防水性能。该组合物包括具有连续水相和非连续有机硅相的水乳液。该乳液是从包括以下的组分配制的：(A) 通式 $R_n - Si - R'_{(4-n)}$ 的不溶性烷氧基硅烷，其中 n 是 1-2 的数， R 是 $C_5 - C_{20}$ 一价烷基和 R' 是 $C_1 - C_4$ 烷氧基；(B) 具有至少两个硅键接氢原子/每分子、至少 5 个硅氧基单元/每分子和在 25℃ 下运动粘度在 0.5×10^{-6} 和 $1,000 \times 10^{-6} m^2/sec$ 之间的氢官能化聚硅氧烷；(C) 乳化剂；和 (D) 水。非连续有机硅相包括组分 (A) 和 (B) 和连续水相是水。组分 (A) 和 (B) 按照一定的 (A) : (B) 重量比存在于有机硅相中，该重量比应该使得在室温下贮存六个月或在 50℃ 下贮存六个星期之后该乳液是物理和化学稳定的。

1. 包括水乳液的贮存稳定组合物，该水乳液包括连续水相和非连续有机硅相；该乳液能够从以下这些组分配制：

5 (A)具有通式 $R_n-Si-R'_{(4-n)}$ 的水不溶性烷氧基硅烷，其中 n 是 1-2 的数， R 是 C_5-C_{20} 一价烃基和 R' 是 C_1-C_4 烷氧基；

(B) 具有至少两个硅键接氢原子/每分子、至少五个硅氧基单元/每分子和在 25°C 下运动粘度在 0.5×10^{-6} 和 $1,000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 之间的氢官能化聚硅氧烷；

10 (C)乳化剂；和

(D) 水，

所述非连续有机硅相包括组分(A)和(B)，所述连续水相包括水；

该组分(A)和(B)按 10:90~90:10 的(A):(B)重量比存在于有机硅相中，该重量比应该使得在室温下贮存六个月或在 50°C 下贮存六个星期之后该乳液是物理和化学稳定的；和

15

该有机硅相以 10-75wt%的量存在于所述水乳液中。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中组分(B)是具有三个甲基氢硅氧基和五个二甲基硅氧基的、运动粘度为 $10 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 的三甲基硅氧基终端二甲基/甲基氢线性硅氧烷共聚物。

20

3. 根据权利要求 1 的组合物，其中组分(B)是具有六十个甲基氢硅氧基和运动粘度为 $30 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 的三甲基硅氧基终端甲基氢线性硅氧烷。

25

4. 根据权利要求 3 的组合物，其中组分(A):(B)的重量比是 1:3。

5. 根据权利要求 1 的组合物，其中乳化剂组分(C)具有的疏水亲脂平衡值为 2-20。

30

6. 根据权利要求 1 的组合物, 其中乳化剂是聚氧乙烯月桂基醚。

7. 根据权利要求 1 的组合物, 进一步包括用量足以使组合物的 pH 值保持在 4-5 之间的酸。

5

8. 制造包括水乳液的贮存稳定组合物的方法, 该乳液包括连续水相和非连续有机硅相, 包括以下步骤:

(I) 掺混以下组分:

10 (A) 具有通式 $R_n-Si-R'_{(4-n)}$ 的水不溶性烷氧基硅烷, 其中 n 是 1-2 的数, R 是 C_5-C_{20} 一价烃基和 R' 是 C_1-C_4 烷氧基; 和

(B) 具有至少两个硅键接氢原子/每分子、至少五个硅氧基单元/每分子和在 $25^{\circ}C$ 下运动粘度在 0.5×10^{-6} 和 $1,000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 之间的氢官能化聚硅氧烷; 和

(II) 将步骤(I)中获得的掺混物与下列组分搅混:

15 (C) 乳化剂; 和

(D) 水; 和然后

(III) 将步骤(II)中获得的混合物加以乳化形成所述乳液, 其中所述非连续有机硅相包括组分(A)和(B), 连续水相包含组分(D)水;

20 该组分(A)和(B)按 10:90~90:10 的(A):(B)重量比存在于有机硅相中, 该重量比应该使得在室温下贮存六个月或在 $50^{\circ}C$ 下贮存六个星期之后该乳液是物理和化学稳定的; 和

该有机硅相以 10-75wt% 的量存在于所述水乳液中。

25 9. 包括砖石建筑基底的制品, 该基底露出至少一个表面, 该表面涂有前面权利要求 1-7 中任何一项的贮存稳定组合物。

10. 为砖石建筑基底提供固化防水性涂层的方法, 该基底露出至少一个表面, 该方法包括用权利要求 1-7 中任何一项的水乳液涂敷该表面。

30

11. 为可凝固砖石建筑组合物提供防水性能的方法，该方法包括将可凝固的砖石建筑组合物与权利要求 1-7 中任何一项的水乳液掺混。

用于砖石建筑材料的贮存稳定的防水性组合物

发明领域

- 5 本发明一般性涉及用于砖石建筑产品的贮存稳定的防水性组合物。所述组合物结合了相对非水溶性的可水解硅烷和水乳液形式的氢官能化聚硅氧烷。

发明背景

- 10 使用防水性组合物保护砖石建筑材料的有益效果是众所周知的。在此处使用的“砖石”意指任何多孔性无机基材、尤其是建筑组合物，它包括结构陶瓷类，如普通砖、铺地砖、面砖、污水管、排水瓦管、空心砖、赤土陶器、导水管、屋瓦、水泥和塑料如波特兰水泥、烧石膏产物、模制品和建造抹灰、装饰用的灰泥、镁氧水泥、绝缘制品如
- 15 电绝缘体和自然或人造石头。由于未处理条件下的多孔性，这些材料容易吸收环境水汽。随后暴露于冷冻温度引起裂纹，导致开裂和剥落。在用于建造道路和桥梁的砖石建筑材料中，防水性涂料也用于保护砖石建筑材料免受盐和类似防冰剂的损害作用。

- 20 美国再版专利 33,759 公开了赋予砖石建筑材料以防水性的水乳液形式的组合物。这里所述的组合物主要由可水解的硅烷或其低聚物，具有疏水亲脂平衡值(HLB)为 4-15 的乳化剂和水组成。当我们制备这些组合物时，我们发现它们存在的缺点是它们仅仅具备有限的贮存稳定性，在受热后变劣。

- 25 美国专利 5,110,684 同样描述了用于砖石建筑的防水性组合物，它包括水溶性硅烷偶联剂和氢官能化聚硅氧烷的乳液的混合物。然而，该组合物也具有该缺点，即它具有非常有限的贮存时间。

- 30 因此，仍然需求贮存稳定的与砖石建筑产品一起使用的防水性组

合物。

发明内容

5 我们的发明是用于赋予砖石建筑材料以防水性能的一种高效组合物。它可方便地作为涂料涂敷在砖石建筑基底表面上或它作为添加剂与可凝固的砖石建筑材料如混凝土或煅烧石膏在凝固前进行混合。

10 本文要求的防水性组合物包括水乳液，它同时具有连续水相和非连续有机硅相。我们的水乳液是从包括以下的组分配制的：(A)通式 $R_n-Si-R'_{(4-n)}$ 的水不溶性烷氧基硅烷，其中 n 是 1-2 的数， R 是 C_5-C_{20} 一价烷基和 R' 是 C_1-C_4 烷氧基；(B) 具有至少两个硅键接氢原子/每分子、至少 5 个硅氧基单元/每分子和在 $25^\circ C$ 下运动粘度在 0.5×10^{-6} 和 $1,000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 之间的氢官能化聚硅氧烷；(C) 乳化剂；和(D) 水。这里的非连续有机硅相包括组分(A)和(B)和连续水相包括水。有机硅相中组分(A):(B)按 10:90~90:10 的重量比存在于有机硅相中，应使得我们的乳液当在室温下贮存 6 个月或在 $50^\circ C$ 下贮存 6 个星期时仍然显示出物理和化学稳定性。有机硅相以 10-75wt% 的量存在于水乳液中。

20 这里对于我们的防水乳液组合物所使用的术语“稳定”包括二种现象：1)物理稳定性和 2)化学稳定性。

25 我们所要求的防水乳液组合物属于水包油型而且当破乳时将发生物理不稳定化。构成非连续有机硅相(也称作油相或分散相)的悬浮液滴将会凝聚和因此有效地从连续水相的悬浮液中除去。这些相之间密度的差异导致形成两个界限清晰的液体层。这样，物理稳定乳液必须随着时间的推移保持均匀外观。

30 乳液可以保持物理稳定但不一定保持化学稳定。当该组合物(不论何时涂敷到砖石建筑铺面上)排斥水分的能力严重折扣时，清楚地证实了随时间推移或受热的化学不稳定性。人们相信，当在最初涂敷到

砖石建筑材料上之前，乳液的有机硅相经历显著的水解和缩合(或部分固化)时，导致发生化学不稳定性。

5 通过简单地观察所给定防水性乳液的外观和作为在室温下贮存时间的函数的工作特性，来进行化学和物理稳定性的测量。然而，该老化试验容易通过加热来加速。本技术领域那些普通技术人员将会认识到，防水性乳液在 50℃下贮存 1 个星期一般等于在室温下贮存 1 个月。因此，此处所使用的“物理稳定”是指当室温下贮存至少 6 个月或在 50℃下贮存 6 个星期时乳液仍然保持未破乳。同样地，在此处使用的“化学稳定”是指，在室温下贮存 6 个月或在 50℃下贮存 6 个星期之后，根据改进 National Cooperative Highway Research Program Protocol 244 (NCHRP 244)的测定，该乳液显示出至少 60%的防水特性 (“%WE”)。我们的改进 NCHRP 244 在所有方面等同于 NCHRP244 的所有方面，只是水排斥试验是对砂浆立方体进行的，即一侧 2 英寸(5.08 厘米)，对侧 4 英寸(10.16 厘米)。

当涂敷于砖石建筑材料上时，本发明的组合物以树脂涂层形式形成优异的防水阻隔层。该组合物的固化然后通过砖石建筑材料的残留碱来催化。本发明发现了好得出奇的热和贮存稳定性。可以相信，这些稳定性归因于水不溶性烷氧基硅烷和氢官能化聚硅氧烷在水乳液的非连续有机硅相中的引入。

25 所以本发明的目的是提供一种乳液形式的、适合与砖石建筑材料一起使用、同时显示出物理和化学稳定性的防水性组合物。

本发明的另一目的是提供这样一种组合物，它至少与现有技术的组合物一样为砖石建筑材料排除水分。

30 更好的是，本发明提供用于赋予砖石建筑材料以防水性能的物理和化学稳定组合物。该组合物包含：(A) 水不溶性烷氧基硅烷；(B) 氢

官能化聚硅氧烷；(C) 乳化剂和(D) 水。这一组合物是包括连续水相和非连续有机硅相的水乳液形式。当该组合物接触砖石建筑材料时，水不溶性烷氧基硅烷和氢官能化聚硅氧烷发生水解和相互缩合并与砖石建筑中的氢氧基团缩合，因此形成了树脂状防水性网络。该水解和缩合反应可通过砖石建筑材料的潜在碱性来催化。

本发明的又一目的是提供制造包括水乳液的贮存稳定组合物的方法，该乳液包括连续水相和非连续有机硅相，包括以下步骤：

(I) 掺混以下组分：

(A) 具有通式 $R_n-Si-R'_{(4-n)}$ 的水不溶性烷氧基硅烷，其中 n 是 1-2 的数， R 是 C_5-C_{20} 一价烃基和 R' 是 C_1-C_4 烷氧基；和

(B) 具有至少两个硅键接氢原子/每分子、至少五个硅氧基单元/每分子和在 25°C 下运动粘度在 0.5×10^{-6} 和 $1,000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 之间的氢官能化聚硅氧烷；和

(II) 将步骤(I)中获得的掺混物与下列组分搅混：

(C) 乳化剂；和

(D) 水；和然后

(III) 将步骤(II)中获得的混合物加以乳化形成所述乳液，其中所述非连续有机硅相包括组分(A)和(B)，连续水相包含组分(D)水；

该组分(A)和(B)按 10:90~90:10 的(A):(B)重量比存在于有机硅相中，该重量比应该使得在室温下贮存六个月或在 50°C 下贮存六个星期之后该乳液是物理和化学稳定的；和

该有机硅相以 10-75wt% 的量存在于所述水乳液中。

本发明的再一目的是为砖石建筑基底提供固化防水性涂层的方法，该基底露出至少一个表面，该方法包括用本发明的水乳液或用制造包括水乳液的贮存稳定组合物方法制造的水乳液涂敷该表面。

本发明的另一目的是为可凝固砖石建筑组合物提供防水性能的方法，该方法包括将可凝固的砖石建筑组合物，与本发明的水乳液或用制造包括水乳液的贮存稳定组合物方法制造的水乳液掺混。

本发明还提供了包括砖石建筑基底的制品，该基底露出至少一个表面，该表面涂有本发明的贮存稳定组合物，或用制造包括水乳液的

贮存稳定组合物方法制造的贮存稳定组合物。

具体实施方式

5 组分(A)是具有通式 $R_n-Si-R'_{(4-n)}$ 的水不溶性烷氧基硅烷，其中 n 是 1-2 的数， R 是 C_5-C_{20} 一价烃基和 R' 是 C_1-C_4 烷氧基。

10 对于组分(A)，术语“水不溶性”是指 1g 以下的硅烷能够溶于 100g 水中。这是本发明和现有技术的组合物之间的重要区别。可以相信，水溶性硅烷偶联剂的使用是 US 专利 5,110,684 的组合物的有限贮存期的根本原因。水溶性硅烷偶联剂当接触水时会快速水解和缩合。我们使用水不溶性烷氧基硅烷出乎意料地允许将硅烷引入到我们的水乳液中的非连续有机硅相中。这避免了烷氧基硅烷的水解作用和缩合，直至硅烷与砖石建筑材料直接接触为止。

15 在组分 (A) 的通式中， R 是 C_5-C_{20} 一价烃基。在使用低碳含量的可水解硅烷中，硅烷趋向于是水溶性的。然而，如果引入某些基团如氨基，即使在 C_5-C_{20} 范围内的烃基也能够赋予我们的烷氧基硅烷以水溶性。因此， R 可以是未被取代的或被各种基团取代，但唯一要求是此类基团不引起烷氧基硅烷变成水溶性的。

20

因为为了赋予我们的固化组合物以疏水性，在以上通式中的 R 基团也在该组合物排斥水分的能力上起着重要的作用。通常， R 基团的碳含量越高，赋予最终固化涂料的疏水性越大。虽然如此，具有 C_{20} R 基团的烷氧基硅烷一般接近商业途径可购买到的上限。令人惊讶地，25 我们发现，优选的是 R 是正辛基，因为它赋予良好的疏水性，得到非常稳定的乳液。然而，应该指出的是 R 可以是直链或支链烷基、芳基或芳基烷基。

30 R' 限于 C_1-C_4 烷氧基，因为烷氧基中更高碳含量趋向于不太具备反应活性。 n 的值是 1 和 2 之间的数，且最优选是 1。三烷氧基硅烷

是优选的,因为它们形成三维树脂网络。虽然如此,还应该认识到二烷氧基硅烷以及它与三烷氧基硅烷的混合物也能够成功地使用。本技术领域那些普通技术人员将会认识到,以上所述烷氧基硅烷的低聚水解产物也可使用。

5

用作组分(A)的最优选化合物是正辛基三乙氧基硅烷。本发明的组分(B)是具有至少两个硅键接的氢原子/每分子、至少 5 个硅氧基/每分子和在 25℃下运动粘度为 0.5×10^{-6} 和 $1,000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 之间且优选在 10×10^{-6} 和 $100 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 之间的氢官能化聚硅氧烷。组分(B)可以是直链、支链或环状硅氧烷或其结合物,除了硅键接的氢以外,它包括烷基类、芳基和芳基烷基。因此,合适的化合物(具有必须的聚合度以保持所指定的粘度范围内)包括烷基甲基/甲基-氢硅氧烷共聚物和甲基-氢硅氧烷。

10

如果组分(B)的运动粘度在 25℃下小于 $0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$,则它太具挥发性以致于无法在我们所要求的组合物中有效地发挥作用。换句话说,当该组合物施涂于砖石建筑表面上时,这种氢官能化硅氧烷在水解和缩合成树脂基质之前趋向于挥发。如果组分(B)的粘度在 25℃下大于 $1,000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$,则我们的涂料组合物不能有效地浸润砖石建筑材料的多孔型表面。对于高效孔隙渗透来说,最优选的是具有三个甲基氢硅氧基和五个二甲基硅氧基的三甲基硅氧基终端二甲基/甲基氢线性硅氧烷共聚物。组分(B)的低成本替代物是具有六十个甲基氢硅氧基的三甲基硅氧基终端的甲基-氢线性硅氧烷。

15

20

本发明的组分(C)是一种乳化剂。离子型、非离子型和两性乳化剂可用于本发明的组合物中,其中非离子聚氧乙烯月桂基醚是优选的。一般来说,乳化剂的量是组分(A)、(B)和(D)的合并重量的 1%-20%。

25

当然,该用量取决于具体表面活性剂的效力。典型地,乳化剂(C)的量是其它剩余组分的 1-3wt%。HLB 值在 2-20 范围内的乳化剂可以高效地使用。优选地,该乳化剂具有 HLB 值在 4-17 范围内,这趋向于

30

产生更稳定的乳液。本技术领域那些熟练技术人员将会认识到，各种乳化剂的掺混物也可以使用。

组分(D)是水且优选是去离子或蒸馏水。

5

当混合组分(A)-(D)时，优选的是硅氧烷组分(A)和(B)预先混合，在此之后添加组分(C)和(D)，即乳化剂和水，并以任何顺序混合。事实上，当组分(B)(氢官能化聚硅氧烷)具有较低分子量时(例如具有三个甲基氢硅氧基和五个二甲基硅氧基的三甲基硅氧基终端的二甲基/甲基氢线性硅氧烷共聚物)，它在与(C)乳化剂和(D)水掺混之前必须先与组分(A) 水不溶性烷氧基硅烷掺混。否则，无法生产出本发明的乳化剂组合物。优选地，组分(C)单独与组分(D)混合。其后，两种混合物(A & B 和 C & D)在单个容器中合并而且混合 30 分钟。最后，所获得的混合物一次性通过均化器(在 7,500 psi 或 5.17×10^7 pa)或分两次通过 sonalator(在 1,400 psi 或 9.65×10^6 pa)以生产本发明的乳液。

10

15

当组分(B)是较高分子量的氢官能化聚硅氧烷(例如具有六十个甲基氢硅氧基和粘度为 $30 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 的三甲基硅氧基终端甲基氢线性硅氧烷)时，所有组分(A)-(D)可加入到容器中并进行混合。通过振荡和使用均化器或让混合物接受超声波能量来增进乳化作用。

20

非连续有机硅相占水乳液的 10-75wt%，但优选占所述水乳液的 40-60wt%。

组分(A)与(B)比率应该使得该乳液在室温下贮存 6 个月或在 50℃ 下贮存 6 个星期时仍然显示出物理和化学稳定性。

25

当组分(B)的分子量较低(例如具有三个甲基氢硅氧基和五个二甲基硅氧基的三甲基硅氧基终端二甲基/甲基氢线性硅氧烷共聚物)时，该组分(A)与组分(B)的重量比优选是 10:90-90:10。当组分(B)的分子量

30

较高(例如具有六十个甲基氢硅氧基的三甲基硅氧基终端甲基氢线性硅氧烷)时, 组分(A)与组分(B)的重量比优选是 1:3。

5 然而, 可以相信, 组分(A)与组分(B)的重量比大于 90:10 将得到一种乳液, 它同时显示出化学和物理稳定性, 尤其当乳液的 pH 值保持在 4-5 时。在此范围内的 pH 值抑制了有机硅相中组分(A)和(B)的水解和缩合。这可容易地通过向乳液中添加较弱的酸如冰醋酸来实现。

10 本发明的各种特征和优点将通过下面的实施例来说明。对于实施例 1-5 和对比实施例 1-3, 乳液的百分水排除率(“%WE”)可通过使用根据 ASTM C 109 制得的、从 III 型砂浆浇筑的 5.08×5.08×5.08 厘米立方体, 利用改进的 National Cooperative Highway Research Program 244 Protocol (NCHRP 244)来测定。渗透深度可通过破裂已经处理过的样块, 然后让断裂面接触 sulfanazo 111 染料的 1%溶液来测量。渗透深度
15 对应于在断裂面上测量的无污垢的深度。

实施例

实施例 1

20 在此处, 0.8 g 聚氧乙烯(4)月桂基醚 (HLB=9.7, Brij® 30, 购自 ICI Americas, Inc., Wilmington, Delaware), 1.1 g 的聚氧乙烯(23)月桂基醚 (HLB=16.9, Brij® 35, 也购自 ICI Americas, Inc.)72%水溶液和 58.3 g 去离子水被混合 15 分钟。36 g 的具有三个甲基氢硅氧基和五个二甲基硅氧基的、运动粘度为 $10 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 的三甲基硅氧基终端二甲基/甲基氢线性硅氧烷共聚物和 4 g 的正辛基三乙氧基硅烷被混
25 合 5 分钟并搅混。混合继续多进行 30 分钟, 所获得的混合物然后在 7,500 psi 或 $5.17 \times 10^7 \text{ Pa}$ 下一次通过均化器。这将得到平均粒度 400 nm 的水包油型乳液。

30 由新鲜乳液所赋予的%WE(百分水排除率)是 84。新鲜乳液渗透样块到达 3.5 mm 的深度。然后让乳液在 50℃下贮存老化 6 个星期。

老化的乳液保持未破乳且由其赋予的%WE 是 80.7。

实施例 2

接着, 0.8 g 聚氧乙烯(4)月桂基醚(HLB=9.7, Brij® 30), 1.1 g 的
5 聚氧乙烯(23)月桂基醚(HLB=16.9, Brij® 35)72%水溶液和 58.3 g 去离子水被混合 15 分钟。20 g 的具有三个甲基氢硅氧基和五个二甲基硅氧基的、运动粘度为 $10 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 的三甲基硅氧基终端二甲基/甲基氢线性硅氧烷共聚物和 20 g 的正辛基三乙氧基硅烷被混合 5 分钟, 然后搅混。混合继续多进行 30 分钟, 所获得的混合物然后在 7,500 psi
10 或 $5.17 \times 10^7 \text{ Pa}$ 下一次通过均化器。这将得到平均粒度 400 nm 的水包油型乳液。

由该新鲜乳液赋予的%WE 是 80.5 且该乳液渗透样块到达 6 mm 的深度。新鲜乳液然后在 50°C 下贮存老化 6 个星期。老化的乳液保持
15 未破乳且由其赋予的%WE 是 80.8。

实施例 3

按照与实施例 1 中相同的方式制备乳液组合物, 只是聚氧乙烯(4)月桂基醚的量降低至 0.6 g(从 0.8 g)。

20

由该新鲜乳液赋予的%WE 是 83.4 且该乳液渗透样块到达 4.5 mm 的深度。新鲜乳液然后在 50°C 下贮存老化 6 个星期。老化的乳液保持未破乳且所赋予的%WE 是 83.6。老化的乳液渗透样块到达 5mm 的深度。

25

实施例 4

1.45 g 的聚氧乙烯(23)月桂基醚(HLB=16.9, Brij® 35)72%水溶液和 58.3 g 去离子水被混合 15 分钟。20 g 的具有三个甲基氢硅氧基和五个二甲基硅氧基的、运动粘度为 $10 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 的三甲基硅氧基终端二甲基/甲基氢线性硅氧烷共聚物和 20 g 的正辛基三乙氧基硅烷被
30

混合 5 分钟，然后搅混。混合继续多进行 30 分钟，所获得的混合物然后在 7,500 psi 或 5.17×10^7 Pa 下一次通过均化器。这得到平均粒度 400 nm 的水包油型乳液。

- 5 由该新鲜乳液赋予的%WE 是 89 且该乳液渗透样块到达 3.5 mm 的深度。新鲜乳液然后在 50℃下贮存老化 6 个星期。老化的乳液保持未破乳且由其赋予的%WE 是 77.5。

实施例 5

- 10 接着，0.8 g 聚氧乙烯(4)月桂基醚(HLB=9.7, Brij® 30)，1.1 g 的聚氧乙烯(23)月桂基醚(HLB=16.9, Brij® 35)72%水溶液和 58.3 g 去离子水被混合 15 分钟。4 g 的具有三个甲基氢硅氧基和五个二甲基硅氧基的、运动粘度为 10×10^{-6} m²/sec 的三甲基硅氧基终端二甲基/甲基氢线性硅氧烷共聚物和 36 g 的正辛基三乙氧基硅烷被混合 5 分钟，然后
- 15 搅混。混合继续多进行 30 分钟，所获得的混合物然后在 7,500 psi 或 5.17×10^7 Pa 下一次通过均化器。这得到平均粒度 400 nm 的水包油型乳液。

- 20 由该新鲜乳液赋予的%WE 是 84.5 且该乳液渗透样块到达 6.3 mm 的深度。新鲜乳液然后在 50℃下贮存老化 6 个星期。老化的乳液保持未破乳和由其赋予的%WE 是 82.8。

对比实施例 1

- 25 之后，0.8 g 聚氧乙烯(4)月桂基醚(HLB=9.7, Brij® 30)，1.1 g 的聚氧乙烯(23)月桂基醚(HLB=16.9, Brij® 35)72%水溶液和 58.3 g 去离子水被混合 15 分钟。加入 40 g 正辛基三乙氧基硅烷，混合继续多进行 30 分钟。所获得的混合物然后在 7,500 psi 或 5.17×10^7 Pa 下一次通过均化器。

- 30 由该新鲜乳液赋予的%WE 是 78.2 且该乳液渗透样块到达 5 mm

的深度。新鲜乳液然后在 50℃下贮存老化 6 个星期。老化的乳液保持未破乳，但由其赋予的%WE 仅仅是 28.5。因此，在配方中任何氢官能化聚硅氧烷的缺少将导致得到化学不稳定的组合物。

5 对比实施例 2

随后，0.8 g 聚氧乙烯(4)月桂基醚(HLB=9.7, Brij® 30)，1.1 g 的聚氧乙烯(23)月桂基醚(HLB=16.9, Brij® 35)72%水溶液和 58.3 g 去离子水被混合 15 分钟。然后添加 40 g 的丙基三甲氧基硅烷，混合继续多进行 30 分钟。所获得的混合物接着在 7,500 psi 或 5.17×10^7 Pa 下一次通过均化器。这得到平均粒度 400 nm 的水乳液。

由该新鲜乳液赋予的%WE 是 50 且该乳液渗透样块到达 1 mm 的深度。新鲜乳液不再进行老化。因此，在配方中不存在氢官能化聚硅氧烷和丙基三甲氧基硅烷(不属于这里对于组分(A)所定义的水不溶性烷氧基硅烷)的使用不会得到具有可接受的防水性的组合物。

15 对比实施例 3

此外，0.6 g 聚氧乙烯(4)月桂基醚(HLB=9.7, Brij® 30)，1.1 g 的聚氧乙烯(23)月桂基醚(HLB=16.9, Brij® 35)72%水溶液和 58.3 g 去离子水被混合 15 分钟。其后，添加 20 g 的正辛基三乙氧基硅烷和混合继续进行 30 分钟。接着，添加 20 g 的具有三个甲基氢硅氧基和五个二甲基硅氧基的、运动粘度为 10×10^{-6} m²/sec 的三甲基硅氧基终端二甲基/甲基氢线性硅氧烷共聚物，混合继续多进行 30 分钟。最后，所获得的混合物然后在 7,500 psi 或 5.17×10^7 Pa 下一次通过均化器。这得到平均粒度 400 nm 的水乳液。

由该新鲜乳液赋予的%WE 是 80.8 且该乳液渗透样块到达 5.5 mm 的深度。新鲜乳液然后在 50℃下贮存老化 6 个星期。老化的乳液保持未破乳和由其赋予的%WE 是 30.2。老化乳液的渗透深度是 1 mm。将这些结果与实施例 2 的结果比较。然后可以看出，当较低分子量的氢

官能化聚硅氧烷用作组分(B)时,有必要在添加(C)和(D)之前掺混组分(A)和(B)。按必需的顺序混合这些组分的失败可能生产出缺乏化学稳定性的组合物。

5 实施例 6

157.5 g 的具有六十个甲基氢硅氧基和运动粘度为 $30 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 的三甲基硅氧基终端甲基氢线性硅氧烷, 52.5 g 的正辛基三乙氧基硅烷, 4.2 g 的聚氧乙烯(4)月桂基醚(HLB=9.7, Brij® 30), 19.5 g 的聚氧乙烯(23)月桂基醚(HLB=16.9, Brij® 35)的 28%水溶液和 116.3 g 的去离子水在容器中搅混。容器内容物被振荡几分钟然后在各广口瓶中分成 40 g 批料。接着将超声波探针的尖头放置在各广口瓶中心的液面下方 3/8 英寸(1cm)的地方。探针增能到 40-55%之间的设定值(超声波处理器的额定值在 475 瓦最大功率)和混合物在这些条件下处理 30 秒。在探针增能后的几秒之内形成了乳液, 这可由所形成和保留的乳白色外观来验证。从各广口瓶中取出探针, 装上盖子, 将混合物振荡 10-15 秒, 然后放入冷自来水的水流中 1 分钟以冷却广口瓶及其内容物。将探针重新按以前一样插入并增能另外 30 秒时间。装上盖子和将广口瓶再次振荡, 随后与前面一样冷却。该过程重复进行几次, 要求各广口瓶的内容物用超声波探针处理总共 2.5 分钟。广口瓶的内容物然后被合并和混合形成单个组合物。该组合物由 60wt%的含水的、水包油型乳液组成, 其中油相由 75wt%聚甲基氢硅氧烷和 25wt%正辛基三乙氧基硅烷组成。正辛基三乙氧基硅烷(A)与氢官能化聚硅氧烷(B)的重量比是 25:75。非连续有机硅相的平均粒度是 435 nm。

250 g 所制备的乳液被稀释在 5 公斤水中并放置于槽中。这得到具有 3wt%的有机硅含量的溶液。预先称重的复合板(它包括固化水泥和纤维素纤维, 尺寸为 $320 \times 120 \times 8 \text{ mm}$, 由 Duralita Corporation of Guatemala 制造)浸泡在溶液中达 12 秒时间。从溶液中取出板, 让其静置 2 分钟使表面的水消散, 然后重新称重。在浸泡前后的重量的差异用于计算由板吸收的稀释有机硅乳液的量, 它是该板干重的 5.9wt%。

该板然后被干燥 7 天并再次称重。干燥的板之后在水浴中 20 英寸(50.8cm)的深度浸泡 2 小时,取出,适宜地沥干和重新称重,测定所吸收的水的重量百分数为 1.9wt%。

5

用第二块板重复这一试验,被吸收的有机硅乳液的量是 5.7wt%。在第一次处理之后所吸收的水的量经测定是 1.8wt%。

最后,乳液在室温下贮存和在一年的时间内定期观察。现已发现它具有不随时间而变化的物理稳定性(即保持未破乳)。

10

实施例 7

通过如下方法制备与实施例 6 类似的乳液:首先在 2 夸脱(1.9 升)广口瓶中将 33.4 g 的聚氧乙烯(23)月桂基醚溶液(BRIJ® 35,在水中 72%活性成分)在 547.0 g 的热(60°C)自来水中混合 30 分钟形成溶液。接着,添加 225 g 的正辛基三乙氧基硅烷, 675 g 的具有三个甲基氢硅氧基和五个二甲基硅氧基的、运动粘度为 $10 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 的三甲基硅氧基终端二甲基/甲基氢线性硅氧烷共聚物, 18 g 的聚氧乙烯(4)月桂基醚(BRIJ® 30)和 1.6 g 冰醋酸。广口瓶的内容物被搅拌 1 小时以形成分散液。随后通过将分散液泵抽到装有入口和出口和配有超声波触角的不锈钢圆筒中来对该液体进行超声波处理。从超声波处理器中流出的液体具有乳白色液体的外观并被收集到另一广口瓶中。当整个投料处理完毕时,让其第二次通过超声波装置。该组合物由 60%活性水乳液组成,非连续的有机硅相(活性相)由 75 wt%的三甲基硅氧基终端甲基-氢线性硅氧烷和 25%的正辛基三乙氧基硅烷组成。乳液的有机硅相具有平均粒度(使用 NIACOMP® 370 亚微细粒粒度仪的光散射法)为 563 nm,其中 99%的颗粒小于 1420 nm,基于活性成分,乳液也含有 0.18%乙酸。

15

20

25

两件水泥板使用与实施例 6 中所述相同的程序进行处理和试验。

30

由两件板所吸收的有机硅乳液的重量百分数分别是 6.3 和 6.4wt%。水的吸取量是 2.4 和 2.5wt%。

5 最后，乳液在室温下贮存和在一年的时间内定期观察。在这一段时间内乳液保持未破乳。因此，当较高分子量的氢官能化聚硅氧烷用作组分(B)时，有机硅组分(A)和组分(B)的预混似乎没有必要。

对比实施例 4

10 按照类似方式制备与实施例 6 中类似的乳液，只是它仅含有正辛基三乙氧基硅烷和不含氢官能化聚硅氧烷。13.4 g 的聚氧乙烯(23)月桂基醚溶液(BRIJ® 35L，在水中 72%活性成分)然后与 218.0 g 的热(60 °C)自来水掺混并在 2 夸脱(1.9 升)广口瓶中搅混 30 分钟而形成溶液。接着，添加 360 g 的正辛基三乙氧基硅烷，7.2 g 的聚氧乙烯(4)月桂基醚(BRIJ® 30)和 0.7 g 的冰醋酸。广口瓶的内容物被搅拌 1 小时以形成分散液。随后通过将分散液泵抽到装有入口和出口和配有超声波触角的
15 的不锈钢圆筒中来对该液体进行超声波处理。从超声波处理器中流出的液体具有乳白色液体的外观并被收集在另一广口瓶中。当整个投料处理完毕时，让其第二次通过超声波装置。该组合物由 60%活性水乳液组成。非连续的有机硅相(活性相)主要由正辛基三乙氧基硅烷组成。
20 该乳液具有平均粒度(NIACOMP® 370 亚微细粒粒度仪)为 514 nm，其中 99%的颗粒小于 1447 nm，基于活性成分，该乳液也含有 0.2%乙酸。

25 两件水泥板使用与实施例 6 中所述相同的程序进行处理和试验。被两板吸收的有机硅乳液的重量百分数分别是 6.1 和 6.2 wt%。水的吸取量是 2.9 和 4.8 wt%。

最后，该乳液在室温下贮存和定期观察。仅仅在 1 个星期过后该乳液就破乳。因此，由于在配方中不包括氢官能化聚硅氧烷，得到了物理不稳定的乳液。

30

5 从前面的实施例 1-7 可以清楚地看出, 根据本发明制得的水乳液显示出优异的防水性能, 即使被稀释也同样具有优异的防水性能。而且, 当实施例 1-5 的热老化乳液的%WE 与对比实施例 1-4 的结果对比和实施例 6 和 7 的老化结果与对比实施例 5 的结果对比时, 由本发明的乳液所显示出的非常突出的物理和化学稳定性得到清楚地体现。

10 本技术领域那些熟练技术人员将会认识到, 本发明的新型组合物能够用于在砖石建筑基底的表面上提供固化的防水性涂层, 方法是用组合物涂敷基底的表面和让组合物固化。按照类似的方式, 本发明的组合物能够与可凝固的砖石建筑组合物如砂浆或石膏一起掺混, 也赋予凝固的组合物以防水性能。