

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

C08L 83/04

C08J 3/03

C04B 41/49

[21] ZL 专利号 92103028.2

[45]授权公告日 1997 年 12 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1036788C

[22]申请日 92.4.28 [24]颁证日 97.9.27

[21]申请号 92103028.2

[30]优先权

[32]91.5.3 [33]US[31]P4114498.8

[73]专利权人 瓦克化学有限公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72]发明人 迪特尔·格哈丁格 冈特·冯奥

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

[56]参考文献

EP392253 1990.11.17 C04B41/49

EP392253 1990.11.17 C04B41/49

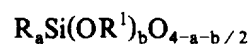
审查员 郑树槐

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 有机聚硅氧烷-烷基三烷氧基硅烷乳浊液在浸渍纤维素纤维增强水泥构件中的应用

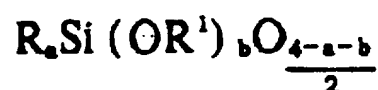
[57]摘要

本发明涉及一种含乳化剂 (C) 和水 (D) 的无碱性氮有机聚硅氧烷 (A) 和烷基三烷氧基硅烷 (B) 的水乳浊液以及制备该乳浊液的方法和其在结构纤维增强水泥构件的防水浸渍中的应用, 其中 (A) 的化学式为:



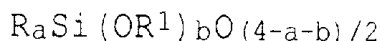
分子量至少为 600g/mol;

式中 R 表示相同或不同的单价取代或未取代的与 SiC 相连的 C₁-C₁₈ 烷基, R¹ 表示相同或不同的单价 C₁-C₆ 烷基, a 为 0, 1, 2, 或 3, 平均为 0.75 至 1.5, b 为 1, 2 或 3, 平均为 0.2 至 2.0。



权 利 要 求 书

1、一种含有乳化剂(C)和水(D)的无碱性氮的有机聚硅氧烷(A)和烷基三烷氧基硅烷(B)的水乳浊液在浸渍纤维素纤维增强水泥构件中的应用,其中有机聚硅氧烷(A)的化学式为:



式中,R表示相同或不同的单价取代或未取代的、与SiC相连的C₁-C₁₈烷基,R¹表示相同的或不同的单价C₁-C₆烷基,a为0,1,2或3,平均为0.75至1.5,b为1,2或3,平均为0.2或2.0;(A)的分子量至少为600g/mol。

2、如权利要求1的应用,其中a的平均为0.9至1.1,b的平均为1.0至1.2。

3、如权利要求1的应用,其中R为甲基或苯基,R¹为甲基或乙基。

4、如权利要求2的应用,其中R为甲基或苯基,R¹为甲基或乙基。

5、如权利要求1的应用,其中烷基三烷氧基硅烷(B)具有相同的或不同的单价C₁-C₁₅烷基和相同或不同的C₁-C₆烷氧基。

6、如权利要求2的应用,其中烷基三烷氧基硅烷(B)具有相同的或不同的单价C₁-C₁₅烷基和相同或不同的C₁-C₆烷氧基。

7、如权利要求3的应用,其中烷基三烷氧基硅烷(B)具有相同的或不同的单价C₁-C₁₅烷基和相同或不同的C₁-C₆烷氧基。

8、如权利要求4的应用,其中烷基三烷氧基硅烷(B)具有相同的或不同的单价C₁-C₁₅烷基和相同或不同的C₁-C₆烷氧基。

9、如权利要求1的应用,其中有机聚硅氧烷(A)与烷基三烷氧基硅烷(B)的重量比为100:1至1:1。

10、如权利要求2的应用,其中有机聚硅氧烷(A)与烷基三烷氧基硅烷(B)的重量比为100:1至1:1。

11、如权利要求3的应用,其中有机聚硅氧烷(A)与烷基三烷氧基硅烷(B)的重量比为100:1至1:1。

12、如权利要求4的应用,其中有机聚硅氧烷(A)与烷基三烷氧基硅烷(B)的重量比为100:1至1:1。

13、如权利要求5的应用，其中有机聚硅氧烷(A)与烷基三烷氧基硅烷(B)的重量比为100:1至1:1。

14、如权利要求6的应用，其中有机聚硅氧烷(A)与烷基三烷氧基硅烷(B)的重量比为100:1至1:1。

15、如权利要求7的应用，其中有机聚硅氧烷(A)与烷基三烷氧基硅烷(B)的重量比为100:1至1:1。

16、如权利要求8的应用，其中有机聚硅氧烷(A)与烷基三烷氧基硅烷(B)的重量比为100:1至1:1。

17、如权利要求1至16之一的应用，其中乳化剂(C)为一种含8-20%的乙烯基乙酸酯单元以及聚合度为500至3,000的聚乙烯醇。

18、如权利要求1至16之一的应用，其中该乳浊液含有可调节pH值在4-7范围内的缓冲物质。

19、如权利要求17的应用，其中该乳浊液含有可调节pH值在4-7范围内的缓冲物质。

20、如权利要求1至16之一的应用，其是将乳浊液于结构构件凝固前加到制作结构构件的水硬性混合物中。

21、如权利要求17的应用，其是将乳浊液于结构构件凝固前加到制作结构构件的水硬性混合物中。

22、如权利要求18的应用，其是将乳浊液于结构构件凝固前加到制作结构构件的水硬性混合物中。

23、如权利要求1至16之一的应用，其是在结构构件凝固后浸渍该结构构件。

24、如权利要求17的应用，其是在结构构件凝固后浸渍该结构构件。

25、如权利要求18的应用，其是在结构构件凝固后浸渍该结构构件。

26、如权利要求19的应用，其是在结构构件凝固后浸渍该结构构件。

27、如权利要求20的应用，其是在结构构件凝固后浸渍该结构构件。

28、如权利要求21的应用，其是在结构构件凝固后浸渍该结构构件。

29、如权利要求22的应用，其是在结构构件凝固后浸渍该结构构件。

说 明 书

有机聚硅氧烷-烷基三烷氧基硅烷乳浊液 在浸渍纤维素纤维增强水泥构件中的应用

本发明涉及一种含烷氧基的无氮有机聚硅氧烷和烷基三烷氧基硅烷的水乳浊液。

已知的烷基三烷氧基硅烷和含烷氧基的、带或不带碱性氮的有机聚硅氧烷的水乳浊液可见美国专利第4,661,551号(1987年4月28日授权, H·迈耶等, Wacker-Chemie GmbH)。这些乳浊液非常适用于建筑材料,包括混凝土和结构纤维增强水泥构件的防水。然而,用这些乳浊液处理过的建筑材料在光和空气的作用下会变黄。

特别是已知的用于建筑材料防水的烷基三烷氧基硅烷的水乳浊液可见美国专利第4,877,654号(1989年10月31日授权, M.E. 威尔逊, PCR Inc.)。然而,烷基三烷氧基硅烷是比较贵的。

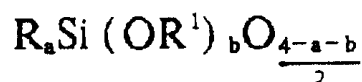
美国专利第4,704,416号(1988年5月3日授权, H. Eck 和 M. Roth, Wacker-Chemie GmbH)披露了价格较低的用于建筑材料防水的含烷氧基的有机聚硅氧烷的乳浊液。然而,该有机聚硅氧烷的防水性能并不能令人满意。

EP-A-366 133披露了一种固体的含烷氧基的聚甲基硅氧烷和甲基三乙氧基硅烷的水乳浊液的制备方法。当采用这种乳浊液浸渍建筑材料表面时,甲基三乙氧基硅烷与聚甲基硅氧烷分离,而且甲基三乙氧基硅烷更深深地渗透到建筑材料中,在建筑材料表面主要保留了聚甲基硅氧烷,其产生一种不希望的光泽。

本发明的目的是提供一种价格便宜的水乳浊液,这种乳

浊液可用于建筑材料，特别是结构纤维增强水泥构件的防水浸渍，不会在光和空气的作用下变黄，并且具有好的浸渍效果而不会在建筑材料表面产生任何光泽。

本发明的目的是通过提供一种无碱性氮的有机聚硅氧烷(A)和烷基三烷氧基硅烷(B)的水乳浊液而实现的，这种乳浊液含有一种乳化剂(C)和水(D)，其中有机聚硅氧烷(A)的化学式为：



其分子量至少为600g/mol；

式中R表示相同的或不同的单价，取代或未取代的、与SiC相连的C₁—C₁₈烃基，R¹表示相同的或不同的单价C₁—C₆烃基，a为0，1，2或3，平均为0.75至1.5，b为1，2或3，平均为0.2至2.0。

虽然在上述的化学式中未涉及到，但一些R基可以被与硅原子直接键合的氢原子所替换。然而，这不是优选的。

优选的是每个R基最多含有12个碳原子。R基的实例为烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基；己基，如正己基；庚基，如正庚基；辛基，如正辛基和异辛基，如2，2，4-三甲基戊基；壬基，如正壬基；癸基，如正癸基和十二烷基，如正十二烷基；链烯基，如乙烯基和烯丙基；环烷基，如环戊基、环己基、环庚基和甲基环己基；芳基，如苯基和萘基；烷芳基，如邻、间和对甲苯基，二甲苯基和乙基苯基，及芳烷基，如苄基和α-及β-苯乙基。

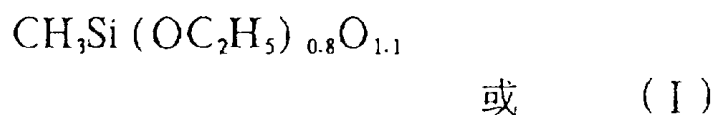
取代的R基的实例为氰烷基，如 β -氰乙基，卤代烷基，例如卤代烷基，如3, 3, 3-三氟正丙基，2, 2, 2, 2', 2'-六氟异丙基和七氟异丙基；卤代芳基，如邻、间和对氯苯基。

因为要达到一较好的可及性，优选是至少50%，特别优选是至少80%的R基为甲基。

优选的R'基是其每个基团最多含4个碳原子，而且是烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基，特别优选的是甲基和乙基。

在前述的化学式中，a 优选是平均为0.9至1.1，b 优选是0.8 至1.4，特别优选是1.0 至1.2。

可以使用一种有机聚硅氧烷，优选是前述化学式表示的一种。但是，也可以使用多种有机聚硅氧烷。特别优选的是那些可通过甲基三氯硅烷或苯基三氯硅烷与乙醇在水中反应而获得的有机聚硅氧烷(A)，例如由经验式(I)表示的有机聚硅氧烷(A)：



有机聚硅氧烷(A)以及式(I)表示的有机聚硅氧烷25℃时的粘度优选为15至2,000 mPa·s，25℃，特别优选是20至200 mPa·s。

烷基三烷氧基硅烷(B)优选具有相同的或不同的单价取代的或未取代的与SiC 相连的C₁-C₁₅烷基以及相同的或不同的取代的或未取代的C₁-C₆烷氧基。烷基优选具有4至10个

碳原子的，如正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基；己基，如正己基；庚基，如正庚基；辛基，如正辛基和异辛基，如2，2，4-三甲基戊基；壬基，如正壬基；癸基，如正癸基；环烷基，如环戊基、环己基和环庚基以及甲基环己基。

取代的烷基为氰烷基，如 β -氰乙基，和卤代烷基，如3，3，3-三氟正丙基，2，2，2，2'，2'，2'-六氟异丙基和七氟异丙基。

烷基三烷氧基硅烷中的烷氧基优选是具有1-4个碳原子，如甲氧基，乙氧基，正丙氧基，异丙氧基，正丁氧基，异丁氧基，仲丁氧基和叔丁氧基，其中特别优选的是甲氧基和乙氧基。

烷基三烷氧基硅烷的烷氧基可以被氰基和卤素取代。

可以使用一种烷基三烷氧基硅烷，但也可以使用多种烷基三烷氧基硅烷的混合物。

本发明所述的水乳浊液含有一种已知的乳化剂。

适合的阴离子乳化剂具体为：

1、烷基硫酸酯，特别是那些链长为8-18个碳原子的，烷基和烷芳基醚硫酸酯，所述的烷基的烷芳基醚硫酸酯其疏水部份带8-18个碳原子和1-40个环氧乙烷(EO)或环氧丙烷(PO)单元。

2、磺酸酯，特别是有8-18个碳原子的链烷磺酸酯，有8-18个碳原子的烷芳烃磺酸酯，牛磺酸酐，带有4-15个碳原子的单价醇或烷基酚与硫代琥珀酸的酯和单酯；选择性地，那些醇或烷基酚也可以被1-40个EO单元乙氧基化。

3、 带有8—20个碳原子的烷基，芳基，烷芳基或芳烷基的羧酸的碱金属盐和铵盐。

4、 偏磷酸酯和其碱金属盐和铵盐，特别是有机部分为带8—20个碳原子的烷基和烷芳基磷酸酯，烷基或烷芳基部分有8—20个碳原子和1—40个EO单元的烷基醚和烷芳基醚的磷酸酯。

适合的非离子乳化剂具体为：

5、 聚合度为500至3,000，含5至50%，优选8~20%的乙烯基乙酸酯单元的聚乙烯醇。

6、 烷基聚乙二醇醚，优选那些具有8—40个EO单元和8—20个碳原子烷基的烷基聚乙二醇醚。

7、 烷芳基聚乙二醇醚，优选那些具有8—40个EO单元和8—20个碳原子的烷基和芳基的烷芳基聚乙二醇醚。

8、 环氧乙烷/环氧丙烷(EO/PO)嵌段共聚物，优选那些带有8—40个EO或PO单元的上述嵌段共聚物。

9、 含6—24个碳原子的脂肪酸。

10、 天然物质及其衍生物，如卵磷脂，羊毛脂，皂角苷，纤维素；纤维素烷基醚和羧基烷基纤维素，其中每个烷基最多具有4个碳原子。

11、 含极性基团的直链有机(聚)硅氧烷，特别是那些带有最多24个碳原子和/或最多40个EO和/或PO基团的烷氧基的直链有机(聚)硅氧烷。

适合的阳离子乳化剂具体为：

12、 醋酸，硫酸，盐酸和磷酸的C₈—C₂₄的伯，仲和叔脂肪族胺的盐。

13、 烷基季胺盐和烷基苯季胺盐， 特别是那些 C_6-C_{24} 的烷基， 尤其是其卤化物， 硫酸盐， 磷酸盐和醋酸盐。

14、 烷基吡啶 𬝐， 烷基咪唑啉和烷基 𬝐恶唑啉盐， 特别是那些其烷基链最多有18个碳原子的， 尤其是其卤化物， 硫酸盐， 磷酸盐和醋酸盐。

适合的两性乳化剂具体为：

15、 带有长链取代基的氨基酸， 如N-烷基二(氨基乙基)甘氨酸或N-烷基-2-氨基丙酸盐。

16、 甜菜碱， 如N-(3-酰胺丙基)-N,N-二甲基胺盐， 其带有一个 C_8-C_{18} 酰基和烷基咪唑甜菜碱。

优选非离子乳化剂， 特别是列于上述第5条中的聚乙烯醇。 特别优选的聚乙烯醇含10至15% 乙烯基乙酸酯单元， 聚合度为1,200至2,000。

本发明所述的水乳浊液含有30至95% (重量)， 优选含35~70% (重量)， 特别优选含45~60% (重量)的水。

在本发明的乳浊液中， 有机聚硅氧烷(A)与烷基三烷氧基硅烷(B)的重量比为100:1 至1:1， 优选24:1至1:1， 特别优选10:1 至2:1， 尤其是5:1至3:1。

乳化剂(C)可占有有机聚硅氧烷(A)和烷基三烷氧基硅烷(B)总重量的0.1~15% (重量)， 优选为2~10% (重量)。

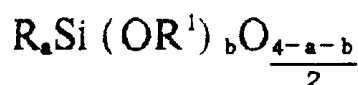
本发明的乳浊液可附带含有常规的填充剂和增稠剂， 特别是增强填充剂， 即BET比表面积大于 $50m^2/g$ 的填充剂， 如热解二氧化硅， 沉淀二氧化硅和具有大的BET 比表面积的硅铝混合氧化物。 使用非常细的二氧化硅是特别有利的。 可以使用一种填充剂， 但也可以使用至少两种填充剂的混合物。

本发明的乳浊液还可以含有缓冲物质，用于调节pH值在4-7的范围内，在该pH值范围内，烷基三烷氧基硅烷抗水解能力非常高。可以采用对本发明的乳浊液的其它组分来说为化学惰性的任何有机或无机酸或碱，特别是碱金属，碱土金属的羧酸、磷酸、碳酸和硫酸盐及其铵盐。特别优选碳酸钠，碳酸氢钠，磷酸氢钠，醋酸钠和醋酸与氨水溶液的混合物。缓冲物质的量优选为0.01~4%（重量）。

本发明的乳浊液除了上述组分外，还可以含有添加剂，包括杀真菌剂、灭菌剂、杀藻剂、杀微生物剂、香料、防蚀剂、消泡剂及并非优选的有机溶剂。本发明的乳浊液含有的每种添加剂的量优选为0.001至1%（重量），特别优选为0.01至1%（重量）。

这里需特别说明的是填充剂，增稠剂，缓冲剂和添加剂的量均以有机聚硅氧烷(A)，烷基三烷氧基硅烷(B)，乳化剂(C)和水(D)的总重量计。

本发明还提供了一种制备含乳化剂(C)和水(D)的无碱性氮有机聚硅氧烷(A)和烷基三烷氧基硅烷(B)的水乳浊液的方法，其中有机聚硅氧烷(A)的化学式为：



其中R表示相同的或不同的单价取代的或未取代的，与SiC相连的C₁-C₁₈烷基，R¹表示相同的或不同的单价C₁-C₆烷基，a为0，1，2，或3，平均为0.75~1.5，b为1，2，或3，平均为0.2至2.0，(A)的分子量至少为600g/mol。

并且在该方法中，一开始只用一部分水与有机聚硅氧烷(A)，烷基三烷氧基硅烷(B)和乳化剂(C)乳化，随后将剩余的水乳化进去。

本发明的水乳浊液可按常规制备水乳浊液的方法来制备。优选为开始只有部分水与有机聚硅氧烷(A)，烷基三烷氧基硅烷(B)和乳化剂(C)乳化，直到形成粘性油相时，再将剩余的水乳化并形成一种粘性较低的乳浊液。有机聚硅氧烷也可以在烷基三烷氧基硅烷中解吸，因此这两个组分可同时加入到乳化剂和水形成的乳浊液中。

乳化反应可以在乳化区间歇进行或最好是在流动混合区内连续进行。

制备乳浊液的温度优选为0-50℃，特别优选为20℃，绝对压力优选为0.5-2 MPa，特别优选为0.1 MPa。

本发明的乳浊液适合于建筑材料的防水浸渍，如天然或人工的石料，加气或非加气混凝土，水泥和砖石建筑。

本发明的乳浊液特别适合用于结构增强水泥构件的防水浸渍，其中纤维为天然或合成纤维。合适的天然纤维为矿纤，如矿棉，石英或陶瓷纤维，或植物纤维，如纤维素，合适的合成纤维如玻璃纤维，聚合物纤维和碳纤维。

特别优选的是采用本发明的乳浊液浸渍以纤维素纤维增强的水泥构件。纤维素纤维可以是黄麻纤维，椰子或大麻纤维或来自于纸，纸板或废纸的纤维。

本发明的乳浊液可用于块体(mass)，即将乳浊液于构件凝固前加到制作构件的水硬性混合物中，或于凝固后浸渍构件。

本发明的乳浊液在用作防水剂和浸渍剂之前可用水稀释。对于凝固后的建筑材料的表面浸渍来说，将有机聚硅氧烷(A)与烷基三烷氧基硅烷(B)的总量稀释至1% (重量)是有益的。

在下述实施例中：

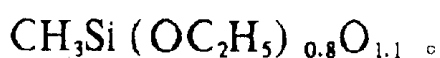
- a)、所述的所有的量为重量，
 - b)、所有的绝对压力为0.1 MPa， 和
 - c)、所有的温度为20°C，
- 除非另有说明。

实施例

制备有机聚硅氧烷(A)：

用于下述实施例中的有机聚硅氧烷(A)是一种单甲基硅氧烷，通过氧把乙基与硅结合起来，制备方法如下：

在搅拌下，将10mol 乙醇和5.5 mol 水的混合物通过滴液漏斗滴加到6 mol 甲基三氯硅烷和400g 甲苯的混合物中，放出氯化氢气体，反应容器内的物质的初始温度为30°C，并被快速冷却。乙醇-水混合物加毕后，加热反应混合物至40°C，然后在0.20 MPa (绝对)压力下，蒸馏出乙醇，水和氯化氢的混合物。剩余的氯化氢用无水碳酸钠中和，剩余的乙醇和水在0.30MPa (绝对)压力下，烧瓶内液体温度高达120°C时被蒸馏出。将蒸馏残液冷却并过滤，得到一清亮、无色的粘度为20 mPa .s/ 23°C的液体。该液体的经验化学式为：



这种有机聚硅氧烷的分子量为650g/mol。

制备本发明的乳浊液：

用一种Turrax 乳化剂将20.25 份(重量)的水与2.25份(重量)的聚合度约为1,600 并含有11-14%的乙酰氧基乙烯单位(Polyviol[®] W25/140, 来自于慕尼黑Wacker-Chemie) 的聚乙烯醇在1000转/分转速下乳化。然后, 将38份(重量) 上述制备的有机聚硅氧烷(A), 10份(重量) 异辛基三甲氧基硅烷(VP1316, 来自于慕尼黑Wacker-Chemie) 和2份(重量) 精细的BET 比表面积为120 m²/g (来自于慕尼黑, Wacker-Chemie GmbH 的Wacker KDK H 15[®]) 的二氧化硅按所述的顺序、在15,000 转/分的转速下乳化。结果形成一粘性油相, 该相在随后与27.5 份(重量)的水进一步乳化过程中变成较稀薄的流体。总的乳化时间为10分钟。最终将获得的乳浊液与0.1 份(重量)的浓度为20% (重量) 的醋酸钠溶液和0.05 份(重量)的杀真菌剂混合。

制备非本发明的乳浊液：

用同样的方法制备一种乳浊液, 其中以另外10份(重量) 的有机聚硅氧烷(A) 替换10份(重量) 异辛基三甲氧基硅烷。因此这种乳浊液含有48份(重量)有机聚硅氧烷(A)。

应用实施例

制备用作实验样品的结构纤维增强水泥构件：

将10份(重量) 纸巾(来自于海得堡, Papierhygiene GmbH) 撕碎并与56份(重量) 水混合。湿的纸块存放24

小时， 然后在一溶解器中均化， 并与5份（重量） 精细石英砂颗粒， 75份（重量） 波特兰水泥45F， 10份（重量） 碳酸钙和任选的防水剂混合， 并再次强力混合。 然后将纤维水泥块放入压滤机中在一钢筛上面， 在喷水真空状态下， 用压力活塞挤压。 将直径为9.5cm， 厚度为1.5 cm 的湿滤饼在相对湿度为50%的环境中存放6天， 以便于凝固。

防水剂的加入量以水泥， 纤维， 砂和碳酸钙的总量的重量百分比计。 防水剂的加入量为0.1 或 5%（重量）。

所用的防水剂是：

1、 含38%（重量）有机聚硅氧烷和10%（重量） 烷基三烷氧基硅烷的上述本发明的乳浊液。

2、 含48%（重量） 有机聚硅氧烷的上述非本发明的乳浊液。

3、 无防水剂。

在存放期满后， 将已制备的无防水剂的实验样品浸入浸渍溶液5分钟， 然后存放5天。 所用的浸渍溶液是将上述的防水剂与水按1： 8或1： 15的比例稀释而得的， 实验样品的表面保留了其无光泽的外表。

DIN 18180 的水压实验：

室温下将实验样品存放在水浴中60或120分钟。 实验样品表面以上的水柱为50 mm。 水的摄取量以重量测定并以重量百分比表示。

水压实验结果列于表 I， 该实验以向块体中添加防水剂达到防水处理。

表 I 向块体中添加防水剂的防水处理

防水剂	% (重量)	水的摄取量% (重量)	
		60分钟后	120分钟后
1	1	4.7	5.6
	5	1.4	1.9
2	1	9.7	15.5
	5	1.8	2.4
3	—	26.2	26.5

浸渍于作为防水剂的稀释的乳浊液中的水压实验结果列于表II。

表II 通过浸入而进行的浸渍

防水剂	水稀释	水的摄取量% (重量)	
		60分钟后	120分钟后
1	1: 8	1.7	1.8
	1: 15	1.4	2.4
2	1: 8	1.4	2.6
	1: 15	1.8	3.7
3	—	26.2	26.5