

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-151802

(P2006-151802A)

(43) 公開日 平成18年6月15日(2006.6.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 28/14 (2006.01)	CO4B 28/14	4 G O 1 2
CO4B 22/06 (2006.01)	CO4B 22/06	Z
CO4B 24/42 (2006.01)	CO4B 24/42	A
CO4B 103/65 (2006.01)	CO4B 103:65	
CO4B 111/27 (2006.01)	CO4B 111:27	
審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 16 頁)		

(21) 出願番号	特願2005-340400 (P2005-340400)	(71) 出願人	390008969
(22) 出願日	平成17年11月25日 (2005.11.25)		ワッカー ヘミー アクチエンゲゼルシャフト
(31) 優先権主張番号	102004056977.0		Wacker Chemie AG
(32) 優先日	平成16年11月25日 (2004.11.25)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンス・ザイデルプラッツ 4
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 Muenchen, Germany
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 グリコール官能性シロキサン混合物

(57) 【要約】

【課題】撥水性のセッコウ組成物。

【解決手段】成分として (A) セッコウ 100 質量部、(B) アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の酸化物及び/又は水酸化物 0.05 ~ 50 質量部、(C) アルキルトリハロゲンシラン又はアルキルトリアルコキシシラン 1 モル当量とグリコール又はグリコール類の混合物少なくとも 2.5 モル当量とからの反応により製造可能であるグリコール官能性シロキサン混合物 0.05 ~ 20 質量部を含有する撥水性のセッコウ組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の成分：

(A) セッコウ 100 質量部

(B) アルカリ金属及び / 又はアルカリ土類金属の酸化物及び / 又は水酸化物 0.05 ~ 50 質量部

(C) アルキルトリハロゲンシラン又はアルキルトリアルコキシシラン 1 モル当量とグリコール又はグリコール類の混合物少なくとも 2.5 モル当量とからの反応により製造可能であるグリコール官能性シロキサン混合物 0.05 ~ 20 質量部

を含有していることを特徴とする、撥水性のセッコウ組成物。

10

【請求項 2】

アルカリ金属及び / 又はアルカリ土類金属の酸化物及び / 又は水酸化物 (B) として、CaO、MgO、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂ 及び NaOH 又は任意の混合物が使用されている、請求項 1 記載の撥水性のセッコウ組成物。

【請求項 3】

セッコウ (A) 100 質量部に対して、酸化物及び / 又は水酸化物 (B) 0.1 ~ 35 質量部が使用されている、請求項 1 又は 2 記載の撥水性のセッコウ組成物。

【請求項 4】

グリコール官能性シロキサン混合物 (C) が、シラン、油又は樹脂又はそれらの任意の混合物を含有しており、かつこれらが、一般式 1

20

【化 1】



[式中、

R は、一価の、ハロゲン置換又は非置換の C₁ ~ C₁₅ - 炭化水素基又は一価の炭化水素オキシ基又はヒドロキシル基を表し、

a は、0、1、2 又は 3 を表し、かつ平均して分子全体について 0.1 の最小値を有し、

30

b は、0、1、2 又は 3 を表し、かつ平均して分子全体について 0.1 の最小値を有し、

G は、酸素原子、ヒドロキシ基又は一価又は二価の分枝鎖状又は線状の C₁ ~ C₂₅ - グリコール基を表し、但し、分子が水溶性であるか又は自己乳化性であるように多くのグリコール基が含まれている] で示される単位から構成されている、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の撥水性のセッコウ組成物。

【請求項 5】

グリコール官能性シロキサン混合物 (C) が、シラン、油又は樹脂又はそれらの任意の混合物を含有しており、かつこれらが一般式 1

【化 2】



40

[式中、

R は、一価の、ハロゲン置換又は非置換の C₁ ~ C₁₅ - 炭化水素基又は一価の炭化水素オキシ基又はヒドロキシル基を有し、

a は、0、1、2 又は 3 を表し、かつ平均して分子全体について 0.1 の最小値を有し、

b は、0、1、2 又は 3 を表し、かつ平均して分子全体について 0.1 の最小値を有し、

G は、酸素原子、ヒドロキシ基又は一価又は二価の分枝鎖状又は線状の C₁ ~ C₂₅ - グリコール基を表し、その際にグリコール官能性シロキサンが、メチルトリアルコキシシラ

50

ン又はメチルトリハロゲンシランと分枝鎖状又は線状の $C_1 \sim C_{25}$ -グリコールとの反応から得られ、但し、分子が水溶性であるか又は自己乳化性であるように多くのグリコール基が含まれている]で示される単位から構成されており、その際にグリコール官能性シロキサン混合物の製造の際に化学量論的量は、メチルトリクロロシランもしくはメチルトリメトキシシラン 1 モル当量当たりそれぞれのグリコール 2.0 ~ 2.99 モル当量が使用されるように選択されている、請求項 4 記載の撥水性のセッコウ組成物。

【請求項 6】

セッコウ (A) 100 質量部に対してグリコール官能性シロキサン (C) 0.1 ~ 8 質量部が使用されている、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の撥水性のセッコウ組成物。

10

【請求項 7】

セッコウに撥水性を備えさせる方法において、

(A) セッコウ 100 質量部を

(B) アルカリ金属及び / 又はアルカリ土類金属の酸化物及び / 又は水酸化物 0.05 ~ 50 質量部及び

(C) アルキルトリハロゲンシラン又はアルキルトリアルコキシシラン 1 モル当量とグリコール又はグリコール類の混合物少なくとも 2.5 モル当量とからの反応により製造可能であるグリコール官能性シロキサン混合物 0.05 ~ 20 質量部と混合することを特徴とする、セッコウに撥水性を備えさせる方法。

【請求項 8】

20

セッコウを、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載のグリコール官能性シロキサン混合物の水性製剤又は非水性製剤で撥水性にさせる、請求項 7 記載のセッコウに撥水性を備えさせる方法。

【請求項 9】

アルキルトリハロゲンシラン又はアルキルトリアルコキシシラン 1 モル当量とグリコール又はグリコール類の混合物 2.5 ~ 2.9 モル当量との反応により製造可能である、グリコール官能性シロキサン混合物。

【請求項 10】

グリコールがエチレングリコール又はプロピレングリコールである、請求項 9 記載のグリコール官能性シロキサン混合物。

30

【請求項 11】

アルキルトリハロゲンシラン又はアルキルトリアルコキシシラン 1 モル当量をグリコール又はグリコール類の混合物 2.5 ~ 2.9 モル当量と反応させることを特徴とする、請求項 9 又は 10 記載のグリコール官能性シロキサン混合物の製造方法。

【請求項 12】

グリコールとしてエチレングリコール又はプロピレングリコールを使用する、請求項 11 記載のグリコール官能性シロキサン混合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、撥水性のセッコウ組成物、セッコウに撥水性を備えさせる方法、グリコール官能性シロキサン混合物及びその製造に関する。

【背景技術】

【0002】

グリコール官能性シロキサンでのガラス繊維及び石造建造物 (Mauerwerk) の疎水化は、DE 1 076 946 から公知であるが、しかしながらセッコウの疎水化は公知ではない。

【0003】

セッコウは、Si に結合した水素原子を有するオルガノシロキサン (H-シロキサン) での処理により撥水性が失われうる。H-シロキサンの撥水作用は、アルカリ性化合物、例えばシリコネート又は水酸化カルシウムの添加により改善されることができる。例えば

50

、US-A-5,624,481には、アルカリ金属ケイ酸塩の添加によるH - シロキサン の撥水含浸の改善が記載されている。そのようなアルカリ性化合物は、セッコウの存在でのH - シロキサンからの有機ケイ素分解生成物の形成を促進する。

【0004】

WO 99/50200には、H - シロキサン及び、場合により誘導体化されていてよい、ガラクトマンナンを含むヒドロコロイドでの処理によるセッコウの吸水の減少が記載されている。

【0005】

WO 99/50201には、H - シロキサン及び、場合により誘導体化されていてよい、ガラクトマンナンを含み、かつ付加的に多糖を含有するヒドロコロイドを用いるセッコウの吸水の減少が記載されている。軽量のセッコウ成形体の工業生産のためには、撥水添加剤を含有する石膏泥は空気の混入によりセッコウフォームへ膨張し、迅速に凝結する。このフォームはガラクトマンナンの作用により迅速に崩壊する。

【0006】

H - シロキサンを製造するための主原料は、メチルジクロロシラン ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{Cl})_2\text{H}$) である。このシランはクロロシラン類のRochow合成から副生物として取得され、その際にこのシランの収率は任意に上昇されることができない。メチルジクロロシランの全世界生産は、これらから製造可能で、セッコウ疎水化のためのH - シロキサンの需要をカバーするのに不十分である。

【0007】

DE 1 076 946は、アルキルアルコキシシランとエチレングリコールとの反応生成物を用いてオルガノポリシロキサンが得られ、前記オルガノポリシロキサンは多孔質な及び固い物体に撥水性を与えるのに適していることを教示する。使用されるアルキルアルコキシシランは、その際に、モノアルコキシ - 、ジアルコキシ - 、トリアルコキシ - 及びテトラアルコキシシランの混合物として使用され、その際に、トリアルコキシシランのみが使用されることも許容される。トリアルコキシシラン又はアルコキシシラン混合物はエチレングリコールと反応され、その際にケイ素に結合したアルコキシ基1個あたりエチレングリコールの少なくとも1個のヒドロキシル基が過剰量で使用される。このことは、アルコキシ基1個あたりエチレングリコール1分子が使用されることを意味する。希釈されない状態における貯蔵安定性、水溶性及び疎水化性能のような生成物の特別な性質が、記載された量比を維持する場合にのみ達成されることができることが明らかに指摘される。合成法に基づいて、最終生成物中にエチレングリコールと反応しなかったケイ素に結合したアルコキシ基5%までが存在する。同様に生成物中に存在しているのは、完全に除去されることができない脱離されたアルコールの残分である。合成は、反応温度が100℃を上回らないことが保証される正確な温度管理を必要とする。生成物の疎水化作用は、それらに十分な水量が添加される場合にのみ得られる。水の添加により、生成物の安定性は減少される。

【0008】

GB 2 355 453 Aには、H - シロキサン又はH - シロキサン乳濁液での炭酸カルシウムの疎水性被覆が記載されており、その際に該明細書では環状H - シロキサンを含むH - シロキサンが使用される。疎水性被覆された炭酸カルシウムは、合成のエラストマー又はコーティングにおける充填剤としての使用するためのものである。

【0009】

US 2 887 467には、約150℃の温度での非水溶性シルセスキオキサンとエチレングリコールとの反応による水溶性シルセスキオキサンの合成が記載されており、その際にケイ素原子1個あたりエチレングリコール少なくとも3当量が存在していなければならない。こうして得られた生成物は原則的に疎水化剤としての使用に適している。

【特許文献1】DE 1 076 946

【特許文献2】US-A-5,624,481

【特許文献3】WO 99/50200

【特許文献4】WO 99/50201

10

20

30

40

50

【特許文献 5】DE 1 076 946

【特許文献 6】GB 2 355 453 A

【特許文献 7】US 2 887 467

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、技術水準を改善すること、特に撥水性のセッコウ組成物を提供すること、及び疎水化のための H - シロキサンに対する性能のよいケイ素をベースとする選択肢を開発することであり、この選択肢はそれゆえ、特にセッコウに撥水性を備えさせるために、ケイ素をベースとする疎水化剤の世界需要がカバーされることができるよう大量に製造可能である。 10

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記課題は本発明により解決される。本発明の対象は、次の成分：

(A) セッコウ 100 質量部

(B) アルカリ金属及び / 又はアルカリ土類金属の酸化物及び / 又は水酸化物 0 . 05 ~ 50 質量部

(C) アルキルトリハロゲンシラン又はアルキルトリアルコキシシラン 1 モル当量とグリコール又はグリコール類の混合物少なくとも 2 . 5 モル当量とからの反応により製造可能であるグリコール官能性シロキサン混合物 0 . 05 ~ 20 質量部 20

を含有している、撥水性のセッコウ組成物である。

【0012】

撥水性のセッコウ組成物は、例えば粉末形で又は成形体として存在していてよい。

【0013】

撥水性のセッコウ組成物は、各々のセッコウ種を含有していてよい。セッコウ種の中では、例えば建築用セッコウ (Baugips)、焼セッコウ又は絶縁セッコウ (Isoliergips) の形の、プラスター (CaSO₄ · 1/2 H₂O) 及び天然セッコウ (CaSO₄ · 1/2 H₂O) が好ましい。他のセッコウ種、例えばエストリッヒギプス、キーンズセメント (Marmorgips) 及び硬セッコウも使用されることが出来る。排煙脱硫の際に生じる硫酸カルシウムも好適である。 30

【0014】

アルカリ金属及び / 又はアルカリ土類金属の酸化物及び / 又は水酸化物 (B) として、CaO、MgO、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂ 及び NaOH が好ましく、特に Ca(OH)₂、CaO 及び NaOH である。好ましくは、セッコウ (A) 100 質量部に対して、酸化物及び / 又は水酸化物 (B) 0 . 05 ~ 50 質量部、特に 0 . 1 ~ 30 質量部が使用される。

【0015】

グリコール官能性シロキサン混合物 (C) は、シラン、油又は樹脂又はそれらの任意の混合物を含有し、かつ一般式 1

【0016】

【化 1】

40



[式中、

R は、一価の、ハロゲン置換されていてよい C₁ ~ C₁₅ - 炭化水素基又は一価の炭化水素オキシ基又はヒドロキシル基を表し、

a は、0、1、2 又は 3 を表し、かつ平均して分子全体について 0 . 1 の最小値を有し、

b は、0、1、2 又は 3 を表し、かつ平均して分子全体について 0 . 1 の最小値を有し、 50

Gは、酸素原子、ヒドロキシ基又は一価又は二価の分枝鎖状又は線状のC₁ ~ C₂₅ - グリコール基を表す]で示される単位から構成されており、その際にグリコール官能性シロキサンは、但し、分子が水溶性であるか又は自己乳化性であるように多くのグリコール基が含まれており、好ましくはメチルトリアルコキシシラン又はメチルトリハロゲンシランと分枝鎖状又は線状のC₁ ~ C₂₅ - グリコールとの反応から得られ、その際に反応の化学量論的量が、メチルトリクロロシランもしくはメチルトリメトキシシラン 1モル当量当たり、それぞれのグリコール 2.0 ~ 2.99モル当量が使用されるように選択される。

【0017】

本発明の別の対象は、アルキルトリハロゲンシラン又はアルキルトリアルコキシシラン 1モル当量と、グリコール又はグリコール類の混合物好ましくは 2.5 ~ 2.9、より好ましくは 2.5 ~ 2.8、特に好ましくは 2.8モル当量との反応により製造可能である、グリコール官能性シロキサン混合物である。

10

【0018】

意外なことに、H - シロキサンを用いたのと同じ撥水作用がグリコール官能性シロキサンを用いて達成されることができることが突き止められ、特にこれはセッコウを疎水化するグリコール官能性シロキサン混合物である。その際に、DE 1 076 946において描写された技術水準に反して、メチルトリクロロシラン又はメチルトリメトキシシラン 1モル当量と3モル当量未満のエチレングリコールとの反応により、安定で極めて良好に疎水化する生成物が獲得されることが見出された。セッコウ疎水化の例で、本発明による新規のグリコール官能性シロキサンがDE 1 076 946によるエチレングリコール官能性シロキサンより

20

【0019】

本発明によるグリコール官能性シロキサン混合物は例えば、アルキルトリハロゲンシラン、好ましくはメチルトリクロロシランと、グリコール、例えばエチレングリコールとの反応により得られ、その際にモル比は、その都度 1モル当量のメチルトリクロロシランがエチレングリコール 2.0 ~ 2.9モル当量と反応されるように選択される。

【0020】

アルキルトリクロロシランの代わりにアルキルトリメトキシシランが使用される場合にも、その際にここでは特にメチルトリメトキシシランが適しており、本発明によるグリコール官能性シロキサン混合物は得られ、ついで、場合によりpH値を変えることにより形成反応は促進し、かつ完全なものになる。反応はその際に、当初にメチルトリアルコキシシラン上に存在しているアルコキシ基のわずかに5%未満が存在している場合に完了している。好ましいエチレングリコールの代わりに、好ましくは例えばジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等又はそれらの混合物のような、他のグリコール類も使用可能である。

30

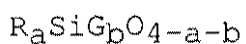
【0021】

本発明によるグリコール官能性シロキサン混合物は、シラン、油又は樹脂又はそれらの任意の混合物を含有し、その際にこれらは一般式 1

【0022】

【化2】

40



(1),

2

[式中、

Rは、一価の、ハロゲン置換されていてよいC₁ ~ C₁₅ - 炭化水素基又は一価の炭化水素オキシ基又はヒドロキシ基を表し、

aは、0、1、2又は3を表し、かつ平均して分子全体について0.1の最小値を有し、

bは、0、1、2又は3を表し、かつ平均して分子全体について0.1の最小値を有し、

Gは、酸素原子、ヒドロキシ基又は一価又は二価の分枝鎖状又は線状のC₁ ~ C₂₅ - グ

50

リコール基を表し、但し、分子が水溶性であるか又は自己乳化性であるように多くのグリコール基が含まれている]で示される単位から構成されており、その際に本発明によるグリコール官能性シロキサンは特に、これらがメチルトリアルコキシシラン又はメチルトリハロゲンシランと分枝鎖状又は線状の $C_1 \sim C_{25}$ - グリコールとの反応から得られ、その際に反応の化学量論的量が、メチルトリクロロシランもしくはメチルトリメトキシシラン 1 モル当量当たりそれぞれのグリコール 2.0 ~ 2.99 モル当量が使用されるように選択されることにより特徴付けられる。

【0023】

$C_1 \sim C_{15}$ - 炭化水素基の例は、アルキル基、例えばメチル - 、エチル - 、*n* - プロピル - 、イソプロピル - 、*n* - ブチル - 、イソブチル - 、*t* - ブチル - 、*n* - ペンチル - 、イソペンチル - 、ネオペンチル - 、*t* - ペンチル基；ヘキシル基、例えば *n* - ヘキシル基；ヘプチル基、例えば *n* - ヘプチル基；オクチル基、例えば *n* - オクチル基及びイソオクチル基、例えば 2, 2, 4 - トリメチルペンチル基；ノニル基、例えば *n* - ノニル基；デシル基、例えば *n* - デシル基；ドデシル基、例えば *n* - ドデシル基；アルケニル基、例えばビニル - 及びアリル基；シクロアルキル基、例えばシクロペンチル - 、シクロヘキシル - 、シクロヘプチル基及びメチルシクロヘキシル基；アリール基、例えばフェニル - 、ナフチル - 、アントリル - 及びフェナントリル基；アルカリール基、例えば *o* - 、*m* - 、*p* - トリル基、キシリル基及びエチルフェニル基、アラルキル基、例えばベンジル基、 α - 及び 3 - フェニルエチル基である。

【0024】

ハロゲン置換された $C_1 \sim C_{15}$ - 炭化水素基の例は、フッ素 - 、塩素 - 、臭素 - 及びヨウ素原子で置換されたアルキル基、例えば 3, 3, 3 - トリフルオロ - *n* - プロピル基、2, 2, 2, 2', 2', 2' - ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、及びハロゲンアリール基、例えば *o* - 、*m* - 及び *p* - クロロフェニル基である。

【0025】

非置換の $C_1 \sim C_6$ - アルキル基、特にメチル基及びエチル基が特に好ましい。

【0026】

$C_1 \sim C_{15}$ - 炭化水素オキシ基の例は、二価の酸素原子を介してケイ素原子上に結合されている前記の $C_1 \sim C_{15}$ - 炭化水素基である。好ましくは基 R の多くとも 5 % が炭化水素オキシ基である。

【0027】

分枝鎖状又は線状の $C_1 \sim C_{25}$ - グリコール基の例は、 α - ω - ジ - ヒドロキシ官能性グリコール類、好ましくはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジ - 、トリ - 及びテトラエチレングリコール、ジ - 、トリ - 及びテトラプロピレングリコール、エチレングリコール単位 1 ~ 5 個及びプロピレングリコール単位 1 ~ 5 個からなる α - ω - ジ - ヒドロキシ官能性の混合グリコール類並びにそれらの混合物、特に好ましくはエチレングリコールである。

【0028】

好ましくは本発明によるグリコール官能性シロキサン混合物は 25 で、多くとも 50 00 mm² / s、特に 5 ~ 1000 mm² / s の粘度を有する。

【0029】

G が一価のグリコール基である場合には、これは好ましくはヒドロキシを末端基としていている。G が二価のグリコール基である場合には、これは 2 個のケイ素原子を橋かけする。

【0030】

本発明によるグリコール官能性シロキサン混合物を形成する出発物質以外に、反応の際に、場合によりさらに他の助剤、例えば溶剤、触媒が存在している。溶剤の選択の際に、これらが場合により使用されるアルキルトリハロゲンシランと副反応をしないことが特に顧慮されるべきである。典型的でかつ適している溶剤は、芳香族及び脂肪族の炭化水素、例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、及び好ましくは沸騰範囲 < 180 を有す

10

20

30

40

50

る、芳香族化合物含有の又は芳香族化合物不含の脂肪族化合物混合物である。

【0031】

特にメチルトリメトキシシランを使用する場合に、反応を促進し、かつ完全なものにするために、pH値を低下させる又はpH値を高める化合物の添加が有利でありうる。典型的でかつ好適な触媒はここではp-トルエンスルホン酸又はアルカリ金属シリコネートのような塩基である。最終生成物中には、場合により残余量のHCl又はケイ素に結合した塩素が存在しており、これらは通常100ppm未満の範囲内で変動するが、しかしながら明らかにより低くてもよいか又はより高くてもよい全残留塩素含量を与える。この性質は、合成、生成物単離及び精製の間に適しているパラメーターの調節により制御されうる。

【0032】

これに関して、合成の間の典型的な措置は、例えば反応時間の延長、反応温度の上昇及び少量の反応性モノマー、例えばアルコール、水又は、ケイ素に結合した塩素に対して反応性であり、かつケイ素に結合した塩素の残余と反応することができる他の物質、例えば、塩基性のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩又はアミンの添加である。

【0033】

ガス流（例えば窒素ガス）を合成の間に反応容器に導通させる場合には、それにより生じるHClは同様に追い出される。さらにまた、反応混合物からのHClの排出を促進するために、合成の間に軽度の真空を装置に適用することは有用である。挙げられた措置は、その都度個々にか又は組み合わせて運転されることができる。

【0034】

生成物単離の間に残余Cl含量（残余HCl含量も含む）を制御するための典型的な措置は、例えば真空の適用又は、場合により塩基性pH値に調節する物質、例えば重炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等又は水溶性の又は水分散可能な有機化合物又は水溶性の又は水分散可能な有機塩が混合される水での中和洗浄である。

【0035】

別の対象は、アルキルトリハロゲンシラン又はアルキルトリアルコキシシラン1モル当量がグリコール又はグリコール類の混合物、好ましくはエチレングリコール又はプロピレングリコール好ましくは2.5~2.9、より好ましくは2.5~2.8、特に好ましくは2.8モル当量と反応されることにより特徴付けられる、グリコール官能性シロキサン混合物の製造方法である。

【0036】

本発明によるグリコール官能性シロキサンは、不連続法において並びに連続法において製造されることができる。連続的及び不連続な工程からなる組合せも、本発明によるグリコール官能性シロキサンを製造するのに適している。本質は、本発明によるグリコール官能性シロキサンの製造方法は常に、計量供給、縮合及び溶剤蒸発の工程、もしくは計量供給及び縮合の工程を含む。場合により必要な別の工程は、中和、ろ過及び安定化である。

【0037】

アルキルトリハロゲンシラン、例えばメチルトリクロロシランがグリコール、例えばエチレングリコールと反応される場合には、トリハロゲンシランはグリコールに添加され、その際にさらに上記で詳しく述べられた化学量論的量に調節される。好ましくはアルキルトリハロゲンシラン又はアルキルトリアルコキシシランはグリコール又はグリコール類の混合物の下へ計量供給されるが、但し、これは表面上に滴加されない。場合により、グリコールは溶剤の添加により希釈されることができるか、又は溶剤はシランに添加され、かつ溶剤-シラン混合物がグリコールに計量供給される。場合により、溶剤として、クロロシラン類ともグリコール類とも反応せず、かつ溶剤と使用されるグリコール又はクロロシランが澄明かつ均質に混合されることができ、かつ少なくとも80の沸点を有するものが考慮される。その際に、溶剤がグリコールと並びにクロロシランと澄明で均質な混合物となることは必要ない。同様に、溶剤が反応からの生成物を澄明にかつ均質に溶解させることは必要ない。多相性（複数の液相）は、これらが不必要であるにもかかわらず、反応操作又は生成物後処理の際に許容される。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

計量供給は技術的に多様な方法で行われることができ、かつ詳細にはそれぞれのプラントジオメトリー及びプラント技術に依存する。原則的にはクロロシラン類での縮合反応に適している、全てのプラントジオメトリー、プラント - 及びプロセス技術が適している。これらは、例えば、シリコン樹脂の連続的又は不連続な製造に使用されるもの、すなわち耐酸性の攪拌機、攪拌機カスケード、ループ - 又は塔プラントである。

【 0 0 3 9 】

典型的でかつ好ましいプラント配置は例えば次の通りである：

- ・ 全反応が 1 つの攪拌機中で進行するもの、又は
- ・ 2 つ又は 3 つの攪拌機が、 1 つの攪拌機中で反応の一部、例えば計量供給及びその都度使用されるグリコール又はグリコール混合物でのその都度使用されるシランの部分的にアルコキシル化が進行し、かつ他の攪拌機中で反応の他の部分、例えばその都度使用されるグリコール又はグリコール混合物でのその都度使用されるシランの完全なアルコキシル化又はその後の縮合反応及び場合により生成物単離のための場合により使用される溶剤の蒸留が進行するように接続されている (verschaltet) もの。場合により存在している溶剤又は反応の間に形成される揮発性成分の蒸留による分離は、攪拌機からの蒸留による代わりに、通常そのような操作に使用されるような、薄膜型蒸発缶又は流下薄膜型蒸発缶又は類似の装置の使用によるそれぞれの揮発性成分の蒸発によっても行われることができる。
- ・ ループが少なくとも 1 つの攪拌機と接続されているもの、その際に生成物混合及び部分的に反応はまず最初にループ型反応器中で行われ、かつ反応の完了は後接続された攪拌機中で行われ、かつ場合により存在している溶剤又は反応の間に形成される揮発性成分の蒸留による分離は、通常そのような操作に使用されるような、薄膜型蒸発缶又は流下薄膜型蒸発缶又は類似の装置の使用による場合により使用される溶剤又は場合により反応の間に形成される揮発性成分の蒸発により行われる。
- ・ 2 つのループ型反応器が、反応の一部が一方のループ中で行われ、かつ反応が他方のループ型反応器中で完全なものになり、かつ場合により存在している溶剤又は反応の間に形成される揮発性成分の蒸留による分離が、通常そのような操作に使用されるような、薄膜型蒸発缶又は流下薄膜型蒸発缶又は類似の装置の使用による場合により使用される溶剤又は場合により反応の間に形成される揮発性成分の蒸発により行われるように、互いに接続されているもの。
- ・ 反応の一部、例えばアルキルトリハロゲンシランからのアルキルトリアルコキシシランの合成が塔プラント中で行われ、かつ反応がついで 1 つ又はそれ以上の後接続された攪拌機中で又はループ型反応器と別のループ型反応器とか又は少なくとも 1 つの攪拌機との組合せ中で、既に前記されたように行われ、かつ場合により存在している溶剤又は反応の間に形成される揮発性成分の蒸留による分離が、通常そのような操作に使用されるような、薄膜型蒸発缶又は流下薄膜型蒸発缶又は類似の装置の使用による場合により使用される溶剤又は場合により反応の間に形成される揮発性成分の蒸発により行われるもの。

【 0 0 4 0 】

本発明によるグリコール官能性シロキサンの合成は、トリハロゲンシランの代わりに、アルキルトリアルコキシシラン、例えばメチルトリメトキシシランから出発しても、行われることができる。計量供給は、トリハロゲンシランについて記載されたのと同じようにして行われることができる。アルコキシシランの明らかにより僅かな反応性に基づいて、反応をより迅速に所望の転化率まで進行させるために、触媒を添加することは有用である。そのような触媒は例えば酸、例えば塩酸又はまた p - トルエンスルホン酸であってもよい。原則的には反応は触媒作用なしでも行われることができるが、しかしながらより長い転化時間及び場合によってはより高い温度を必要とする。アルキルトリアルコキシシランの使用の場合に、反応への水の添加は必要でありうるか、又は有利でありうる。

【 0 0 4 1 】

ハロゲンシラン、例えばトリクロロシラン又はトリブロモシラン、特にトリクロロシランから出発する反応が好ましく、かつここでもまたメチルトリクロロシランは好ましい出

10

20

30

40

50

発物質である。添加が終了した後に、反応混合物は反応を完了させるために加熱され、その際に温度は好ましくは 80 ~ 150 である。

【0042】

生じる塩酸ガスは、ガス流（ガスは例えば窒素であってよい）により追い出されるか、又は真空の適用により反応混合物から除去される。HCl ガスを追い出すために、ガス流及び真空からなる組合せを使用することは同様に有用である。

【0043】

こうして得られた反応混合物は、更に以下に記載されるように直ちに後処理されることができ、その際にこれはごく僅かに混濁された生成物をまねきうるが、しかしながらこの生成物はその性能及び安定性において妨害されてはいけない。しかしながら反応混合物は、完全に澄明な生成物を信頼して獲得するために、さらなる後処理の前にも中和工程にかけられることができる。中和は、例えば無機塩、例えば重炭酸ナトリウム又はアルカリ金属水酸化物のような pH 値を低下させる物質の添加により行われる。固体は、中和後に混合物から、固体分離の適している措置、例えばろ過、遠心分離除去、プレス除去等により分離されることができ。

10

【0044】

貯蔵安定性を増大させるためには、得られる生成物溶液に少量の塩基性化合物が添加されることができる。その際に安定剤は、これが 10 分の数%の使用量で生成物中に澄明に可溶であるように選択される。これは例えばアミン性化合物であってよい。

【0045】

20

場合により使用される溶剤は引き続いて蒸発され、その際に技術水準により公知の方法、例えば常圧下又は減圧下での留去又は薄層蒸発が使用される。

【0046】

使用

本発明の対象は、

(A) セッコウ 100 質量部を

(B) アルカリ金属及び / 又はアルカリ土類金属の酸化物及び / 又は水酸化物 0.05 ~ 50 質量部及び

(C) アルキルトリハロゲンシラン又はアルキルトリアルコキシシラン 1 モル当量とグリコール又はグリコール類の混合物少なくとも 2.5 モル当量とからの反応により製造可能である、グリコール官能性シロキサン混合物 0.05 ~ 20 質量部と、混合することによって、セッコウに撥水性を備えさせる方法でもある。

30

【0047】

セッコウの疎水化（撥水处理）のための方法の場合に、セッコウは例えば粉末形で又は成形体としてグリコール官能性シロキサン又はそれらの製剤で処理されることができ。

【0048】

本発明によるグリコール官能性シロキサンは、例えば H - シロキサンの作用増強のためにも有効であるような、公知の作用増強添加剤、すなわち例えばデンプンエーテル又は塩基性骨材、例えばセメント及びさらに以下に挙げられているような別のもののセッコウ疎水化のために使用されることができる。本発明によるグリコール官能性シロキサンは、純粋な物質として使用されることができ又は製剤の製造のために使用されることができる。製剤は例えば、少なくとも本発明によるグリコール官能性シロキサン及び水からなる水性製剤であり、その際に水で乳状に混濁した液体となる。水及び本発明によるグリコール官能性シロキサンからなる水性製剤の製造のためには、付加的な乳化剤の添加が必要でありうる。自己乳化性である本発明によるグリコール官能性シロキサンの場合には、これは不必要である。さらにまた、場合により別の物質、例えば以下に記載されているものがそのような水性製剤において使用されることができ。

40

【0049】

水性製剤、非水性製剤又は溶剤をベースとする製剤は、本発明によるグリコール官能性シロキサンを他の成分と組み合わせることによって得られ、その際にこれらの組合せは必

50

然的に均質な混合物になるとは限らない。

【 0 0 5 0 】

組み合わせるための可能な成分は、例えば次の通りである：

- ・ H - シロキサン、
- ・ 付加的に有機官能基又はアルキル - 又はアリール基を有してよい、アルコキシ - 及びアリールオキシシラン、
- ・ アルキル又はアリールシリコネート、
- ・ 場合により 1 つ又はそれ以上のメチル基の代わりに他の有機基、例えばメチル基以外の炭化水素基を有してよいポリジメチルシロキサン油、その際にこれらの炭化水素基中でヘテロ原子、例えば S、N、O、P 等の組み込みにより炭素鎖が中断されていてよい 10
- ・ 又は有機官能基も含まれていてよく、
- ・ デンプンエーテル、
- ・ シリコーン樹脂、
- ・ 1 つ又はそれ以上の有機溶剤、例えば芳香族溶剤、ケトン、エステル、アルコール、脂肪族及び環式脂肪族の溶剤、イオン性液体、グリコール類等、
- ・ 水、
- ・ 有機界面活性剤、
- ・ 有機ポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリレート、スチレンアクリレートコポリマー、ポリビニルブチラル、ポリウレタン、ポリエポキシド等、 20
- ・ 線状及び分枝鎖状の場合により有機官能化されたポリヒドロキシル炭化水素、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、及び高級グリコール類、糖類、例えばグルコース、マンノース、ヘキソース等、
- ・ セメント
- ・ 石灰
- ・ セッコウ

又は挙げられた成分からなる組合せ物。

【 0 0 5 1 】

その際に、混合すべき成分が均質で均一な作用物質混合物に加工されうるということがどうしても必要であるというわけではない。 30

【 0 0 5 2 】

本発明の対象は、成形体の疎水化法であってもよく、その際にグリコール官能性シロキサン混合物が使用される。

【 0 0 5 3 】

好ましくは本発明によるグリコール官能性シロキサンは、水性製剤としてか、乳濁液としてか又は水性フォームとして使用される。水性製剤の製造のためには、界面活性剤が使用されることができるか又はこれらは界面活性剤を添加せずに、本発明によるグリコール官能性シロキサンが水中に直接導入されることによって製造されることができ。界面活性剤の使用なしでの水性製剤の製造は特に、本発明によるグリコール官能性シロキサンが 40 水中に自己乳化性であるか又は水溶性である場合に可能である。

【 0 0 5 4 】

セッコウ種の中では、例えば建築用セッコウ、焼セッコウ又は絶縁セッコウの形の、プラスター ($\text{CaSO}_4 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$) が好ましい。他のセッコウ種、例えばエストリッヒギプス、キーンセメント、硬セッコウ及び排煙脱硫の際に生じる硫酸カルシウムも好適である。セッコウは、セッコウ成形体の製造の負担を軽減するか又はセッコウ成形体の性質を改善する添加剤を含有してよい。添加剤は、例えばポルトランドセメント又は白色セメント、充填剤、例えば二酸化ケイ素及びセルロース繊維、促進剤、例えば硫酸カリウム及び硫酸アルミニウム、遅延剤、例えばタンパク質又は酒石酸塩、石膏泥用の可塑剤、例えばリグニンスルホン酸塩及び厚紙用の接着促進剤 (Haftvermittler)、例えば 50

デンプンである。

【0055】

好ましくは、セッコウ100質量部に対して、本発明によるグリコール官能性シロキサン好ましくは0.02～40、より好ましくは0.1～8、特に好ましくは0.5～4質量部が使用される。

【0056】

セッコウ組成物が成形可能な材料に加工される場合には、水が添加されなければならない。好ましくは、セッコウ100質量部に対して、水30～120、特に50～90質量部が添加される。

【0057】

セッコウ組成物は任意の方法で製造されることができる。本発明によるグリコール官能性シロキサンは、セッコウ組成物に純粋な形で、水性製剤又は乳濁液として添加されることができる。

【0058】

セッコウ成形体の製造のためには、本発明によるグリコール官能性シロキサン及び少量のセメント、好ましくは0.5質量%及び水を含むセッコウ組成物は、石膏泥に加工される。この石膏泥は、空気の混入によりセッコウフォームへ膨張されることもできる。

【0059】

本発明の対象は、本発明によるグリコール官能性シロキサン及びセッコウを含む組成物、並びにこの組成物を有する成形体でもある。

【0060】

本発明によればさらに、本発明によるグリコール官能性シロキサンを含むセッコウ成形体でもある。セッコウ成形体は、水及び本発明によるグリコール官能性シロキサンを含むセッコウ組成物の成形により製造されることができる。これらは、成形後にか、凝結後にか又は乾燥後にはじめて、本発明によるグリコール官能性シロキサン又はこれらを含む製剤へのセッコウ成形体の含浸により製造されることもできる。含浸は例えば、本発明によるグリコール官能性シロキサン又はこれらを含む製剤での浸し塗、吹付け塗又はのり引き(Bestreichen)により行われることができる。

【0061】

セッコウ成形体の例はせっこうボード、例えば壁用建築ボード又はせっこうカートンボードである。

【実施例】

【0062】

合成例：不連続バッチ合成

例1：本発明によるグリコール官能性シロキサンの製造：

装置：

強力冷却器、滴下漏斗及び羽根形攪拌機を備えた2 lの三つ口フラスコ。ガス導出及び真空の適用を、強力冷却器を介して行う。

【0063】

一般的手順：

メチルトリクロロシランをトルエンと1：1の比で混合し、2.8倍のモル過剰量のエチレングリコールからなる装入物に滴下漏斗を用いて計量供給する。装置に恒常的に軽度の水流真空を適用する(約200 mbar)。

【0064】

例a：

装入物：エチレングリコール550.00 g

密閉した三つ口フラスコ - 攪拌装置中で、エチレングリコールをフラスコ中に装入する。

【0065】

計量供給：メチルトリクロロシラン473.10 g及びトルエン473.10 gからな

10

20

30

40

50

る混合物を滴下漏斗中へ充填する。

メチルトリクロロシラン及びトルエンからなる混合物を、滴下漏斗からエチレングリコール装入物の表面の下方へ計量供給する。温度を、計量供給速度を介して 50 ~ 55 に保持する。計量供給の期間は約 70 分間である。

メチルトリクロロシラン/トルエン混合物を完全に計量供給した後に、系を還流下に 2 時間保持する。還流した後にバッチを室温に冷却する。その際に 2 つの相が形成され、その際に一方の相はトルエンであり、かつ他方の相は、ポリエーテル変性ポリシロキサンを含有する生成物相である。粗生成物の HCl 含量は < 50 ppm である。

相を分離し、生成物相からトルエンを、ロータリーエバポレーターを用いて真空下に (約 10 mbar、110) 留去する。

10

【0066】

例 b :

装入物 : エチレングリコール 550 . 00 g

密閉した三つ口フラスコ - 攪拌装置中で、エチレングリコールをフラスコ中に装入する。

【0067】

計量供給 : メチルトリクロロシラン 473 . 10 g を滴下漏斗中へ充填する。

メチルトリクロロシランを、滴下漏斗からエチレングリコール装入物の表面の下方へ計量供給する。温度を、計量供給速度を介して 50 ~ 55 に保持する。計量供給の期間は約 70 分間である。

20

メチルトリクロロシランを完全に計量供給した後に、系を 100 ~ 120 で 2 時間保持する。その後バッチを室温に冷却する。粗生成物の HCl 含量は < 50 ppm である。

【0068】

合成例 : 連続的な合成 - 攪拌釜カスケード

装置 :

二重ジャケットを介して加熱可能な 1000 ml ガラス反応器 (= 反応器 1) 1 個 ; フィード 2 個 ; 還流冷却器、温度測定及び攪拌機 1 個。

還流冷却器、温度測定及び攪拌機を備えた 1000 ml 三つ口フラスコ (= 反応器 2) 1 個並びに加熱マントル。

反応器 1 及び 2 は、適している生成物排出と共に双方の反応器中の 600 ~ 700 ml の一定の充填度の維持、並びに反応器 1 から反応器 2 への生成物搬送を可能にする溢流系と結合されている。

30

ガス導出及び場合により真空の適用を、還流冷却器を介して行う。

生成物捕集容器 (ビーカー 1000 ml) 1 個

計量供給ポンプ 2 個。

【0069】

一般的手順 :

反応器 1 及び 2 を、バッチ反応 : M1 - シラン及び E - グリコール (合成例 : バッチ反応参照) からなる生成物で 60 ~ 70 % (= 600 ~ 700 ml) の充填度まで充填する。反応器 1 から反応器 2 への生成物排出管路は同様に生成物で充填されている。2 h の滞留時間が生じ、かつ初めに調節された充填水準が 60 ~ 70 % の間で一定のままであるように、メチルトリクロロシラン及びエチレングリコールを 1 : 2 . 8 のモル比で添加し、並びに反応器 2 からの最終生成物を生成物捕集容器中へ放出する。

40

【0070】

例 :

計量供給 :

メチルトリクロロシラン 151 ml / h 及びエチレングリコール 197 ml / h を、2 個の独立した計量供給ポンプを介して攪拌反応器 1 中へ搬送する。反応器 1 の内部温度は場合により 50 ~ 60 に加熱して保持する。

【0071】

50

後反応：

反応器 1 から溢流を経て反応器 2 中へ流れる粗生成物を、同様に恒常的に攪拌しながら、加熱マントルを用いて 120 の内部温度にし、それにより 2 時間かけて反応は完全に進行する。

【0072】

脱気：

この連続的な反応カスケードの際に形成された HCl は、連続的に還流冷却器を経てストリップングガスとしての窒素の使用により導出される。

生じる生成物は、< 150 ppm の残留 - HCl 含量を有する。

【0073】

10

使用例

セッコウ疎水化のための次の使用例において、部及び百分率の全ての記載は質量に基づいている。例を、周囲雰囲気圧力で、すなわちほぼ 0.1 MPa で、及び室温で、すなわちほぼ 21 で実施した。粘度を 25 で測定した。

【0074】

例 2 吸水

試験体の製造

天然セッコウ ($\text{CaSO}_4 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$) 100 質量部、水 70 質量部及び場合により別の質量部の添加剤から石膏泥を製造し、かつ型中へ直径 8 cm 及び高さ 2 cm を有する試験体円板に注型した。30 分後に凝固した試験体が生じた (entschalt)。試験体をまず最初に 40 で 24 時間及びその後 20 で 3 日間乾燥させた。

20

DIN 18180 に類似した吸水

試験体を水平にして 23 の水中に、2 cm の水柱が試料表面の上にあるようにして浸漬した。2 時間の水貯蔵後に、試験体を水から取り出し、表面的に付着する水を除去し、質量増大を秤量することにより測定した。

【0075】

a) (本発明によらない) 添加剤を有しないセッコウは 40.67 質量% の吸水を有していた。

【0076】

b) (本発明による) 添加剤として石膏泥に次のものを添加した：

30

例 1 a による本発明によるグリコール官能性シロキサン 1.0 % 及びポルトランドセメント 0.5 質量%。セッコウは 2.5 質量% の吸水を有していた。

【0077】

c) (本発明による) 石膏泥への添加剤として次のものを添加した：

例 1 a による本発明によるグリコール官能性シロキサン 0.5 質量% 及びポルトランドセメント 0.5 %。セッコウは 3.03 質量% の吸水を有していた。

【0078】

d) 添加剤として石膏泥に次のものを添加した：

メチルトリクロロシラン 1 モル当量及びエチレングリコール 4 モル当量から製造されたグリコール官能性シロキサン 0.5 質量%、その際に例 1 a において描写されたのと同じ処理法を選択した、及びポルトランドセメント 0.5 質量%。セッコウは 7.66 質量% の吸水を有していた。

40

【0079】

e) (本発明によらない) 添加剤として石膏泥に次のものを添加した：

H - シロキサン：式 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{O}]_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [ここで $x = 45 \sim 90$] のトリメチルシリル - 末端ブロックされたポリメチルハイドロジェンシロキサン混合物の水中 50 % 乳濁液 0.4 質量%。乳濁液は、H - シロキサン 50 質量部に加えて、水 47.5 質量部中に乳化剤としてポリビニルアルコール 2.5 質量部を含有していた。セッコウは 4.78 % の吸水を有していた。

【0080】

50

本発明によらない例は、本発明により示された以外の化学量論的量の使用下に製造される生成物を用いて、撥水作用は明らかにより劣悪になること、かつ本発明によるグリコール官能性シロキサンの性能はH - シロキサンの性能に相応することを示している。

フロントページの続き

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 フランク ザントマイアー

ドイツ連邦共和国 ブルクキルヒェン フォルストシュトラッセ 1 ツェー

(72)発明者 ゲオルク レッセル

ドイツ連邦共和国 エマーティング ミュールバッハシュトラッセ 8

(72)発明者 ディーター ゲルハルディングー

ドイツ連邦共和国 マッシング ウンタースタウダッハ 8

Fターム(参考) 4G012 MA00 PB03 PB41 PC01 PC11