



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 38 295 T2** 2009.05.20

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 194 219 B1**

(51) Int Cl.⁸: **B01F 17/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 38 295.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/16874**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 944 734.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/000309**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.06.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **04.01.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.04.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.03.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.05.2009**

(30) Unionspriorität:
344768 25.06.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:
**Momentive Performance Materials Inc., Wilton,
Conn., US**

(72) Erfinder:
**Maeda, Toshiko M., CEP-06700-000 San Paulo, BR;
Chaves, Antonio, White Plains, NY 10605, US**

(74) Vertreter:
Spott, Weinmiller & Böhm, 80336 München

(54) Bezeichnung: **HYDOLYSIERBARE SILANEMULSIONEN UND DEREN VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hydrolysierbarer Silanemulsionen unter Verwendung eines Ölkonzentrats. Die Emulgatoren sind vorzugsweise siliconölfrei.

[0002] Die Emulgatoren werden anfänglich mit Wasser gemischt. Ein Ölkonzentrat wird dann hergestellt durch Zugabe eines hydrolysierbaren Silans zu dem gerührten Gemisch von Emulgatoren und Wasser. Zusätzliches Wasser wird denn in dem Ölkonzentrat dispergiert, bis eine Inversion auftritt, welche die gewünschte Öl-in-Wasser-Emulsion bildet. Emulsionen, die durch dieses Verfahren hergestellt werden, weisen eine Lagerstabilität auf, die größer ist als sechs Monate.

Hintergrund der Erfindung

[0003] Im Allgemeinen sind Emulsionen hydrolysierbarer Silane, wie Alkoxysilane, schwierig herzustellen aufgrund von Hydrolyse und Kondensation der Alkoxysilane während des Emulgiervorgangs und beim Altern. Zuvor wurden Emulsionen hydrolysierbarer Silane hergestellt durch Kombinieren des Silans mit den Emulgatoren, um ein homogenes Gemisch zu bilden, gefolgt von einer Zugabe von Wasser bei sehr hohen Geschwindigkeiten. Eine umfangreiche vorzeitige Hydrolyse des Silans wird vermieden durch Kontrolle oder Steuerung des pH Werts nahe neutral. Alternativ oder bei einer weiteren Ausführungsform werden die Emulgatoren zu dem Wasser gegeben, gefolgt von dem Silan und Homogenisierung des Gemischs.

[0004] Wilson, US 4 877 654 (erteilt 31. Oktober 1989), beschreibt wässrige Emulsionen, die nützlich sind, um poröse Substrate wasserabweisend zu machen, umfassend (a) ein hydrolysierbares Silan, im Wesentlichen hydrolytisch stabil innerhalb eines bestimmbarer pH Bereichs, Emulgator(en) und Wasser. Die Emulsion wird hergestellt durch Zugabe des Alkoxysilans und der Emulgatoren in einen Waring® Blender oder Mischer und dann eine langsame Zugabe von Wasser, wenn die Geschwindigkeit des Mischens erhöht wird. Ein Puffer wird zugegeben, um den pH innerhalb eines bestimmbarer pH Bereichs stabil zu halten. Die hohen Geschwindigkeiten eines Waring Blendermixers sind jedoch nicht praktisch für große kommerzielle oder handelsübliche Zubereitungen.

[0005] Schamberg et al., US 5 091 002 (erteilt 25. Februar 1992), beschreibt eine wässrige Emulsion, die nützlich ist zur wasserabweisenden Imprägnierung von porösen Mineralbaustoffmaterialien, umfassend eine Emulsion eines Gemischs eines Alkoxysilans und eines Alkoxypolysiloxans, eines Emulgators und Wasser.

[0006] Die Emulsion wird hergestellt durch Zugabe der Emulgatoren zu dem Wasser. Das Alkoxysilan wird dann unter Rühren zugegeben, und das Gemisch wird homogenisiert mit einem Homogenisator von einem „Gap“-Typ. Alternativ oder bei einer weiteren Ausführungsform wird die Emulsion hergestellt durch Mischen des Silans und des Emulgators mit oder ohne einer äußerst geringen Menge von Wasser, speziell 5 bis 10 Gew.-% des Tensids oder oberflächenaktiven Mittels, und dann Zugabe der gesamten benötigten Menge an Wasser.

[0007] Von Au et al., US 5 443 627 (erteilt am 22. August 1995), beschreibt Emulsionen, die Organopolysiloxan, das frei von basischem Stickstoff ist, Alkyltrialkoxysilan, einen Emulgator und Wasser aufweisen. Die Emulsionen werden hergestellt durch herkömmliche Verfahren zur Herstellung wässriger Emulsionen. Vorzugsweise wird etwas von dem Wasser emulgiert mit dem Organopolysiloxan, dem Alkyltrialkoxysilan und dem Emulgator, bis eine viskose Ölphase gebildet wird, und nachfolgend wird das verbleibende Wasser wieder emulgiert, um eine weniger viskose Emulsion zu bilden.

[0008] Suzuki, US 5 226 954 (erteilt am 13. Juli 1993), beschreibt eine wässrige Emulsion eines Monoalkyltrialkoxysilans und/oder Kondensats davon, ein Emulgatormisch eines anionischen Emulgators und eines nicht ionischen Emulgators, die über lange Zeiträume stabil sind und die eine hervorragende Wasserfestigkeit aufweist. Die Emulsion wird hergestellt durch Mischen des Silans mit Tensiden oder oberflächenaktiven Mitteln und dann langsame Zugabe von Wasser während eines Rührens bei einer hohen Rate oder Geschwindigkeit von größer als 1000 U/min.

[0009] Suzuki, US 5 746 810 (erteilt am 05. Mai 1989), beschreibt eine wässrige Emulsion von Alkylalkoxysilan, Wasser und einem Emulgator, die einen stabilen Emulsionszustand über einen langen Zeitraum aufweist. Die Emulsion wird hergestellt durch Emulgieren des Alkylalkoxysilans, Wasser, des Emulgators und gegebener

nenfalls anderer Additive mit einem Emulgier- und Dispergiermaschine unter Bedingungen, die ausreichend sind, um eine Emulsion zu bilden, in der Tropfen des Alkylalkoxysilans in dem Wasser einen Durchmesser in dem Bereich von 0,5 bis 10 µm aufweisen.

[0010] Chen et al., US 5 393 330 (erteilt am 28. Februar 1995), beschreibt wasserabweisende Mittel für Mauerwerke, umfassend wässrige Emulsionen von Alkylalkoxysilanen mit entweder einem quartären Ammoniumtensid oder einem Gemisch eines quartären Ammoniumtensids mit einem Amino- und/oder nicht ionischen Tensid. Die Emulsionen werden typischerweise hergestellt durch Mischen des Tensids/der Tenside mit dem/den Alkyltrialkoxysilan(en), Zugabe von Wasser und Mischen.

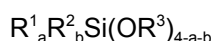
[0011] Chen et al., US 5 686 523 B1 (erteilt am 11. November 1997), beschreibt eine stabile Silan enthaltende Zusammensetzung, umfassend (I) ein wasserunlösliches oder leicht lösliches Alkoxysilan, (II) einen Emulgator, (III) Wasser und (IV) ein Wasser dispergierbares oder emulgiertes Polymer, enthaltend eine funktionelle Alkoxysilan-Gruppe. Vorläufersilanemulsionen werden hergestellt durch Mischen des Emulgators (II) mit Alkoxysilan (I), Zugabe von Wasser (III) und Rühren. Die Vorläuferalkoxysilanemulsion wird zu dem reaktiven oder reaktionsfähigen Dispersionspolymer (IV) gegeben oder zu einer reaktiven oder reaktionsfähigen Polymeremulsion umfassend (II), (III) und (IV). Das Verfahren, das eingesetzt wird um diese Komponenten zu mischen, ist nicht entscheidend und jede beliebige herkömmlicherweise verwendete Ausrüstung mit geringer Scherkraft ist geeignet. Mischen kann stattfinden vor einem Verpacken und einer Lagerung oder unmittelbar vor der Verwendung, wie in dem Fall eines zweiteiligen Systems.

[0012] Osterholtz et al., US 5 714 532 (erteilt am 03. Februar 1998), beschreibt eine stabile Epoxysilanemulsion und ein Verfahren zur Herstellung derselben. Die Zusammensetzung umfasst (I) ein wasserunlösliches oder in Wasser nur wenig oder geringfügig lösliches Epoxysilan; (II) einen Emulgator; (III) Wasser und (IV) ein Wasser dispergierbares Polymer, enthaltend eine funktionelle Gruppe mit einem aktiven Wasserstoff. Vorläuferepoxysilanemulsionen werden hergestellt durch Mischen des Emulgators (II) mit Epoxy funktionellem Silan (I), Zugabe von Wasser (III) zu dem Gemisch und Rühren. Das Vorläuferepoxysilan wird dann zugegeben zu dem reaktiven Polymer (IV) oder zu einer reaktiven Polymeremulsion, die (II), (III) und (IV) umfassen kann. Das Verfahren, das eingesetzt wird um diese Komponenten zu mischen, ist nicht entscheidend.

Zusammenfassung der Erfindung

[0013] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung fanden nun ein Verfahren zur Herstellung einer hydrolysierbaren Silanemulsionszusammensetzung, umfassend ein wasserunlösliches oder geringfügig lösliches Silan, mindestens einen Emulgator und Wasser, das ein Öl-in-Wasser-Inversionsverfahren einsetzt. Die erhaltene Alkoxysilanemulsion zeigt eine hervorragende Hydrolysebeständigkeit und keine besondere Kondensation während einer Emulgierung oder bei Umgebungsbedingungen über ausgedehnte Zeiträume von 6 Monaten oder länger, was zu einer Emulsion führt mit verbesserter Lagerstabilität.

[0014] Die Emulsion umfasst ein Alkoxysilan der allgemeinen Formel:



wobei R¹ für eine Heteroatom substituierte Kohlenwasserstoffgruppe steht; R² unabhängig für eine unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe steht; R³ für Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste steht, die 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen; und a für 0 bis 3 steht, b für 0 bis 2 steht; mit der Maßgabe, dass a + b = 1, 2 oder 3 gilt; und jede R-Gruppe cyclisch, verzweigt oder linear ist; mindestens einen Emulgator und Wasser.

[0015] Das Verfahren zur Herstellung der inversen Emulsionen der vorliegenden Erfindung umfasst ein Dispergieren mindestens eines Emulgators in Wasser, Zugabe der hydrolysierbaren Silane der vorliegenden Erfindung, um ein Ölkonzentrat zu bilden, und nachfolgend Zugabe von Wasser zu dem Ölkonzentrat bis das auftritt, was als eine Inversion bezeichnet wird.

Detaillierte Beschreibungen der bevorzugten Ausführungsformen

[0016] Die Silane, die hierin nützlich sind, sind hydrolysierbar und weisen die allgemeine Formel:



auf, wobei R¹ für eine Heteroatom substituierte Kohlenwasserstoffgruppe steht; R² unabhängig für eine unsub-

stituierte Kohlenwasserstoffgruppe steht; R^3 für Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste steht, die 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen; und a für 0 bis 3 steht, b für 0 bis 2 steht; mit der Maßgabe, dass $a + b = 1, 2$ oder 3 gilt; und jede R-Gruppe cyclisch, verzweigt oder linear ist; mindestens einen Emulgator und Wasser.

[0017] R^1 steht für eine Heteroatom substituierte Kohlenwasserstoffgruppe. Beispiele schließen einwertige organische Reste ein, die an das Si-Atom des Silans durch eine Si-C Bindung gebunden sind, und die eine oder mehrere Ether-, Ester-, Carbamat-, Isocyanat-, Thioether-, Polysulfid-, blockierte Mercaptan-, Amid-, Cyano-, Epoxy- oder Oximatogruppe(n) daran aufweisen.

[0018] Beispielhafte Ether enthaltende Gruppen schließen Alkoxyethyl- oder Alkoxypropyl- und Polyethergruppen ein, insbesondere solche, wie sie erhalten werden als Ergebnis einer Hydrosilierung eines Allyl gestarteten Polyethylenoxids, Allyl gestarteten Polypropylenoxids oder Allyl gestarteten Ethylenoxid/Propylenoxidcopolymeren. Ethergruppen können auch bereitgestellt werden durch Veretherung von Silylalkylhydroxiden.

[0019] Beispielhafte Ester enthaltende Gruppen sind Acetat, Propionat, Octanoat, Benzoat, Fettsäure oder Säure terminierte Polyester, Ester von Hydroxyalkylgruppen, z. B. Acetyloxypropyl, Propionyloxypropyl und Benzoyloxyethyl.

[0020] Beispielhafte Carbamat enthaltende Gruppen können Gruppen sein, die erhalten werden durch Umsetzung von Silylalkylisocyanaten mit Alkoholen und können Polyurethan einschließen sowie Monocarbamatstrukturen. Spezielle solche Gruppen schließen Propyl-N-carbamatoethyl; Propyl-N-carbamatomethyl, Ethyl-N-carbamatoethyl und Propyl-N-carbamatoisopropyl ein.

[0021] Beispielhafte Amid enthaltende Gruppen sind geeigneterweise abgeleitet von Aminoalkylgruppen, amidiert mit einem Carboxylatester, wie Methylacetat, Methylpropionat oder einem Fettsäureester und dergleichen. Spezielle solche Gruppen schließen 3-Acetamidopropyl, 2-Propionamidoethyl, 3-Cocoamidopropyl ein.

[0022] Polysulfid umfasst Gruppen, die darin die Funktionalität $-S_n-$ aufweisen, wobei n für 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, steht, insbesondere Disulfid und Tetrasulfid. Spezielle solcher Gruppen schließen ein: $C_4H_9-SS-C_3H_6-$ und $C_2H_5-SS-C_2H_4-$.

[0023] Blockierte Mercaptane sind funktionelle Gruppen, die hergestellt werden durch Umsetzung einer Mercaptogruppe mit einem nachfolgend entfernbaren Blockiermittel oder einer nachfolgend entfernbaren Schutzgruppe. Beispielhafte blockierte Mercaptangruppen schließen Thioester ein und andere Gruppen, die offenbart sind in der ebenfalls anhängigen Anmeldung PCT/US98/17391, eingereicht am 21. August 1998, veröffentlicht als WO 99/09036.

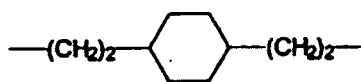
[0024] Stellvertretende oder repräsentative Beispiele von Silanen, die blockierte Mercaptangruppen einverleiben können, schließen 3-Methyldiethoxysilylpropylthioacetat, 3-Trimethoxysilylpropylthioacetat, 3-Triethoxysilylpropylthioacetat, 3-Trimethoxysilylpropylthiopropionat, 3-Triethoxysilylpropylthiobenzoat, 3-Triethoxysilylthioacetat, 3-Triethoxysilylmethylthioacetat, 3-Triethoxysilylpropylthiooctanoat ein und andere Verbindungen, die aufgelistet sind PCT/US98/17391, eingereicht am 21. August 1998, veröffentlicht als WO 99/09036.

[0025] Cyano enthaltende Gruppen werden beispielsweise durch 3-Cyanoethyl veranschaulicht.

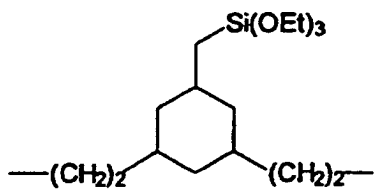
[0026] Epoxy enthaltende Gruppen werden beispielsweise durch Glycidoxypopyl und β -(3,4-Epoxyoctahydro-2H-pyran-2-yl)ethyl veranschaulicht.

[0027] Die R^1 -Gruppen können auch substituiert werden durch eine Silylgruppe. Zum Beispiel kann R^1 eine Gruppe -A-W sein, die eine Silylgruppe W und eine zweiwertige Verbindungs- oder Verknüpfungsgruppe A enthält, die gebunden ist durch eine Si-C Bindung an die Gruppe W und so an ein Siliciumatom der Silylgruppe. Die zweiwertige Verbindungsgruppe A erzeugt eine nicht-Siloxan-Brücke zwischen den mehrfachen Siliciumatomen des Moleküls. Die Verbindungsgruppe A kann Heteroatome in der Struktur enthalten, solange Si-C Bindungen an den Enden der Verbindungsgruppe verwendet werden, um die jeweiligen Verbindungen zu Silicium zu bilden. Die Verbindungsgruppe kann linear, verzweigt oder cyclisch sein und kann olefinisch oder aromatisch ungesättigt sein. Die Verbindungsgruppe kann z. B. Alkylen, Alkylarylalkylen oder Alkylarylen sein, oder sie kann Alkylen sein, das durch Heteroatom enthaltende organische Strukturen unterbrochen ist, wie Ether, einschließlich Polyether; Ester, einschließlich Polyester; Carbamat, einschließlich Polyurethan; Isocyanurat; Thioether; Polysulfid, einschließlich Disulfid und Tetrasulfid; oder dergleichen. Vorzugsweise steht die Verbindungsgruppe für ein Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Die Verbindungsgruppe A kann substituiert

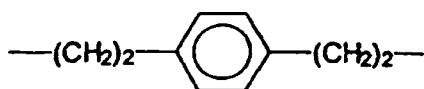
sein durch Silyl- oder Siloxyfunktionen, sowie ungesättigte Gruppen. In der Tat kann die Gruppe A einen Teil eines Grundgerüsts bilden mit relativ linearen Siloxanketten, die gebunden sind an eines der Enden der Gruppe. Beispiele von Verbindungsgruppen A schließen cycloaliphatische Gruppen ein, wie 1,4-Diethylencyclohexylen:



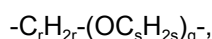
oder 1,3-Diethylen-5-triethoxysilylethylcyclohexylen:



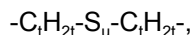
verzweigte oder lineare aliphatische Gruppen, wie Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,3-Butylen, 1,2-Butylen oder 2,2-Dimethyl-1,3-propylen; Arylengruppen, wie 1,4-Phenylen; Alkylarylalkylengruppen, wie 1,4-Diethylenphenylen:



zweiwertige Polyethergruppen der Formel:



wobei q für 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 5, steht; r und s ganze Zahlen sind von 2 bis 6; und zweiwertige Thioether oder Polysulfid enthaltende Gruppen der Formel:



wobei t für 2 bis 16, vorzugsweise 2 bis 4, steht und u für 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, steht. Vorzugsweise steht die Verbindungsgruppe für ein Alkyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 2 bis 3 Kohlenstoffatomen.

[0028] Die funktionelle Silylgruppe W in der Struktur -AW kann eine Silylgruppe sein, die eine hydrolysierbare Funktionalität, wie Alkoxy, aufweist. Vorzugsweise steht die Silylgruppe W für eine Alkoxysilylgruppe, besonders bevorzugt eine Dialkoxysilyl- und am meisten bevorzugt eine Trialkoxysilylgruppe.

[0029] Eine bevorzugte Gruppe -A-W kann dargestellt werden als $-C_fH_{2f}-SiR^1_g(X)_{3-g}$, wobei die Struktur $-C_fH_{2f}-$ dem A entspricht und die Struktur $-SiR^1_g(X)_{3-g}$ dem W entspricht. Geeigneterweise gilt f = 2 bis 12, g = 0 bis 2, X steht für eine hydrolysierbare Gruppe, wie Alkoxy oder Aryloxy, und R^1 ist wie zuvor definiert. Besonders bevorzugt gilt f = 2 bis 6, g = 0 bis 1, X steht für Methoxy oder Ethoxy, und R^1 steht für Methyl. Beispielhaft sind solche Gruppen $-C_2H_4Si(OCH_3)_3$; $-C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$; $-C_2H_4Si(OCH_3)_2(CH_3)$; $-C_2H_4(C_6H_9)(C_2H_4Si(OCH_3)_3)_2$ und $-C_2H_4(C_5H_8)C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$.

[0030] Ferner kann R^1 substituiert sein durch ein Element, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Schwefel, Sauerstoff, Halogen, Epoxy, Methacryloxy, Acryloxy, Carboyl, Ester, Cyano, Polyoxyalkylen und Gemischen davon.

[0031] R^2 steht für eine unsubstituierte (z. B. mit einem Heteroatom) Kohlenwasserstoffgruppe und kann für einen gesättigten oder einen ungesättigten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff stehen, z. B. Alkyl (linear oder verzweigt), Cycloalkyl, Alkoxy substituiertes Alkyl, Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispielhafte unsubstituierte R^2 Gruppen sind Methyl, Ethyl, i-Propyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Cyclohexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Octadecyl, Phenyl, Benzyl oder Naphthyl. Methyl, Ethyl und Phenyl sind bevorzugte R^2 -Gruppen. R^2 kann auch ethylenische oder acetylenische Ungesättigtheit enthalten. Beispiele von solchen R^2 -Gruppen schließen Vinyl, Allyl, Propargyl, Styryl, n-Octenyl usw. ein.

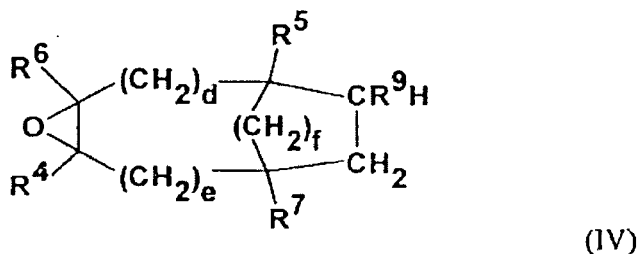
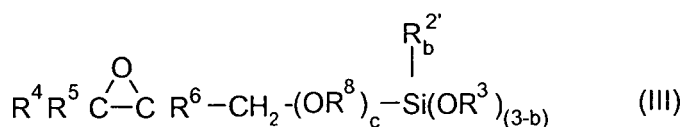
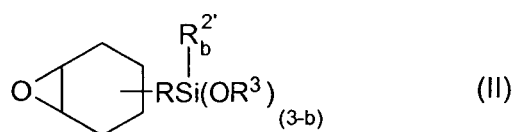
[0032] R^3 steht für Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele schließen Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl und Cycloreste ein, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl. Anschauliche geeignete verzweigte Kohlenwasserstoffreste für R^3 sind Alkylreste, wie Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, sek.-Amyl und 4-Methyl-2-pentyl. Alkoxyalkylgruppen können veranschaulicht werden durch n-Butoxyethyl und Methoxypropyl. Arylgruppen können veranschaulicht werden durch Phenyl, und Aralkylgruppen können veranschaulicht werden durch Benzyl oder Ethylphenyl.

[0033] Der Begriff unlöslich oder geringfügig lösliche Silane schließt solche Silane ein, die Löslichkeiten von weniger als 8,0 Gew.-% in Wasser aufweisen. Wasserunlösliche Silane sind bevorzugt. Wasserlösliche Silane sind jedoch besonders ausgeschlossen von diesen Silanen, weil Zusammensetzungen, die mit solchen Silanen hergestellt werden, nicht stabil sind über ausgedehnte Zeiträume, d. h. mehr als zwei bis drei Tagen bei Umgebungsbedingungen.

[0034] Die Silane weisen typischerweise eine Viskosität von etwa 0,5 bis etwa 15 Centistokes bei Raumtemperatur auf.

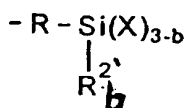
[0035] Spezielle Beispiele von geeigneten Silanen schließen β -(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltriethoxysilan, 4-(Methyldiethoxysilyl)-1,2-epoxycyclohexan, 3-(3,4-Epoxycyclohexyl)-propyltri(isobutoxy)-silan, 3-(2,3-Epoxybutoxy)propyltriethoxysilan, [2.2.1]Bicycloheptan-2,3-epoxy-5-(2-triethoxysilyl)ethyl, β -(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltriisopropoxysilan, β -(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltriisobutoxysilan, 3-Glycidoxypropyltriisobutoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriisopropoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, Vinylmethylbis-(isopropoxy)silan, 3-Methacryloxypropylmethyldibutoxysilan und Bis- oder Trissilane, wie 1,2-Bis(alkoxy)silylethane und Tris(3-triethoxysilylpropyl)isocyanurat ein.

[0036] Eine bevorzugte Gruppe von Silanen sind die Epoxy funktionalen Silane, die solche einschließen, die beschrieben sind von Brison und Lefort in dem französischen Patent mit der Nummer FR 1 526 231, aber nicht durch diese beschränkt. Bevorzugte Epoxy funktionale Silane können veranschaulicht werden durch die folgenden Formeln:



wobei

R für $-(CH_2)_m-$ steht, wobei m einen Wert von 0 bis 6 aufweist, R^2 für Alkyl, durch Alkoxy substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht, das 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist; R^3 für eine Alkyl-, durch Alkoxy substituierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe steht, wobei jede der Gruppen 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist; R^4 , R^5 , R^6 oder R^7 jeweils für Wasserstoff oder einwertige Kohlenwasserstoffgruppen, wie unten definiert, steht, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen; R^8 für eine Alkylengruppe steht, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, oder Aralkylen oder Arylen, das 6 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist; R^9 steht für die allgemeine Formel



X steht für OR^3 , R^3 ist wie oben definiert, $R^{2'}$ ist wie oben definiert; b hat einen Wert von 0, 1 oder 2; c, d und e weisen jeweils einen Wert von 0 oder 1 auf; und f weist einen Wert von 0, 1 oder 2 auf.

[0037] Ganz besonders gibt R^2 eine substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe an, die veranschaulicht wird durch Alkylgruppen (z. B. Methyl-, Ethyl-, Isobutyl- und Octylgruppen), Alkenylgruppen (z. B. Vinyl- und Allylgruppen), Arylgruppen (z. B. Phenyl-, Toly- und Naphthylgruppen) und Aralkylgruppen (z. B. Benzyl- und 2-Phenylethylgruppen).

[0038] R^4 , R^5 , R^6 oder R^7 sind Wasserstoffatome oder einwertige Kohlenwasserstoffgruppen, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, die veranschaulicht werden durch Alkylgruppen (z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- und Isobutylgruppen), Alkenylgruppen (z. B. Vinyl- und Allylgruppen) und Arylgruppen (z. B. Phenylgruppen). Diese Kohlenwasserstoffgruppen können substituiert sein durch Halogenatome oder funktionelle Gruppen, die Cyano und Epoxy einschließen, für einen Teil oder alle Wasserstoffatome darin.

[0039] Die Silane der vorliegenden Erfindung sind nützlich von etwa 0,1 bis etwa 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

[0040] Gemische dieser Silane können eingesetzt werden in der Praxis dieser Erfindung um so nicht von dem Geist und dem Schutzbereich der Erfindung abzuweichen.

[0041] Die Emulgatoren oder Tenside oder oberflächenaktiven Mittel zur Verwendung hierin schließen nicht-ionische, anionische, kationische und amphotere Tenside oder Gemische davon ein.

[0042] Beispiele der nicht-ionischen Tenside schließen Alkylenoxide ein, die Ethylenoxid einschließen, Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylenfettsäureester, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

[0043] Ganz besonders können die nicht-ionischen Tenside Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitanmonostearat, Sorbitantristearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonosesquioleat, Polyoxyethylensorbitantristearat, Polyoxyethylensorbitanmonooleat, Polyoxyethylensorbitantrioleat, Polyoxyethylensorbittetraoleat, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylenoleylether, Polyoxyethylen-höhere Alkoholether, Polyoxyethylenoctylphenylether, Polyoxyethylenphenylether usw. einschließen.

[0044] Fluor- oder Silicon-nichtionische Emulgatoren können auch eingesetzt werden in der vorliegenden Erfindung, die Polyalkylen-modifiziertes Polydimethylsiloxan, fluorierte Alkyl-enthaltende Polyalkylenoxide usw. einschließen, obwohl solche Emulgatoren nicht bevorzugt sind, da sie nachteilige Effekte auf das Endprodukt haben können, insbesondere Emulsionen, die als Beschichtungen oder Coatings eingesetzt werden.

[0045] Die anionischen Tenside, die hierin nützlich sind, schließen Fettsäuresalze, Alkylsulfatestersalze, Alkylbenzolsulfonat, Alkylphosphat, Alkylallylsulfatestersalz und Polyoxyethylenalkylphosphatester ein.

[0046] Speziell schließen anionische Tenside Natriumlaurylsulfat, Triethanolaminlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumalkylnaphthalinsulfonat, Natriumdialkylsulfosuccinat, Natriumalkyldiphenyletherdisulfonat, Diethanolaminalkylphosphat, Kaliumalkylphosphat, Natriumpolyoxyethylenlaurylethersulfat, Natriumpolyoxyethylenalkylethersulfat, Triethanolaminpolyoxyethylenalkylethersulfat, Natriumalkansulfonat, gemischte Fettsäurenatriumseife, halb gehärtete Rindertalgfettsäurekaliumseife, Natriumstearatseife, Kaliumoleatseife, Rizinusölkaliaseife, höhere Alkohalnatriumsulfate, Natriumsalze von β -Naphthalinsulfonsäureformalinkondensate, spezielle aromatische Sulfonsäureformalinkondensate, spezielle oberflächenaktive Mittel vom Carbonsäuretyp und spezielle hochmolekulare oberflächenaktive Mittel vom Carbonsäuretyp ein.

[0047] Beispiele der kationischen Tenside schließen quartäre Ammoniumsalze, wie langkettige Alkyltrimethylammoniumsalze, langkettige Alkylbenzyltrimethylammoniumsalze und Di(langkettige Alkyl)dimethylammoniumsalze ein.

[0048] Eine weitere Liste von oberflächenaktiven Mitteln oder Tensiden, die nützlich sind in der vorliegenden Erfindung, können solche sein, die beschrieben sind in 1998 McCutcheon's Band 1: Emulsifiers and Detergents, North American Edition (The Manufacturing Confectioner Publishing Co., Glen Rock) 1998.

[0049] Die Emulgatoren können löslich oder unlöslich sein in dem reinen Silan.

[0050] Der geeignete HLB(hydrophilic-lipophilic balance)-Wert der Tenside wird ausgewählt, um dem HLB-Wert des speziellen Silans, das emulgiert wird, zu entsprechen. Das Verfahren zur Auswahl des optimalen HLB-Werts für eine Substanz ist den Leuten vom Fach gut bekannt und beschrieben in "Das HLB-System", veröffentlicht von ICI Americas Inc., in Wilmington, DE. Die HLB-Klassifizierung von Tensiden oder oberflächenaktiven Mitteln basiert auf der molekularen Struktur und kann daher verwendet werden, um das Verhalten einzelner Moleküle vorherzusagen.

[0051] Vorzugsweise wird für die Öl-in-Wasser-Emulsion der vorliegenden Erfindung jedoch der HLB-Wert des Emulgators/der Emulgatoren von etwa 1,5 bis etwa 20, besonders bevorzugt von etwa 4 bis 17 und ganz besonders bevorzugt von etwa 9 bis 12, betragen. Gemische von Emulgatoren sind auch nützlich, vorausgesetzt, dass der HLB-Wert des erhaltenen Gemischs innerhalb der wünschenswerten Bereiche bleibt. Wenn z. B. ein Emulgator mit einem HLB-Wert von weniger als 1,5 eingesetzt wird, dann sollte auch ein Emulgator mit einem hohen HLB-Wert eingesetzt werden, oder, wenn ein Emulgator mit einem HLB-Wert von mehr als 20 eingesetzt wird, sollte er zusammen oder in Kombination mit einem eingesetzt werden, der einen geringen HLB-Wert hat, um so einen HLB-Wert innerhalb eines nützlichen Bereichs zu bringen.

[0052] Bevorzugte Emulgatoren schließen Sorbitanmonostearat (HLB = 4,7), POE(20)sorbitanmonooleat (HLB = 15,0) und sekundäres Alkoholethoxylat ein. Die Auswahl des Emulgators wird jedoch abhängen von dem Silan, das eingesetzt wird.

[0053] Gemische von Emulgatoren können eingesetzt werden, um den gewünschten HLB-Wert für das Silan, das emulgiert wird, zu erhalten. Ein Emulgator kann einen HLB-Wert aufweisen, der höher oder niedriger ist, solange der HLB-Wert des erhaltenen Gemischs innerhalb des gewünschten Bereichs liegt.

[0054] Die Emulgatoren liegen in dem Ölkonzentrat in etwa 1 Teil bis etwa 28 Teile pro 100 Teilen des Alkoxysilans vor.

[0055] Um das Ausmaß von Hydrolyse und Kondensation des Silans zu verringern, sollte der pH zwischen etwa 5,5 und etwa 8,5 beibehalten werden. Der pH der gesamten Zusammensetzung kann die Hydrostabilität beeinflussen. Wenn man den pH außerhalb dieses Bereichs driften lässt, werden die Rate oder die Geschwindigkeit der Hydrolyse und Kondensation des Silans zunehmen und sich in kürzeren Lagerbeständigkeiten niederschlagen.

[0056] Hohe Acidität oder Alkalinität katalysiert die Hydrolyse und Kondensation der Alkoxysilylgruppe des Epoxysilans. Je näher der pH der Zusammensetzung am neutralen (d. h. pH = 7) ist, desto besser ist die Stabilität der Emulsion. Daher beträgt der bevorzugte Bereich des pH der Gesamtzusammensetzung etwa 5,5 bis etwa 8,5. Substanzen, die eingesetzt werden können, um den pH einzustellen, sind organische oder anorganische Puffer, die Natriumacetat, Natriumcitrat, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumhydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat und die entsprechenden Kaliumsalze einschließen.

[0057] Im weitesten Sinne schließt die Herstellung des Ölkonzentrats Dispergieren eines Tensids oder oberflächenaktiven Mittels in Wasser, ein Zugabe des hydrolysierbaren Silans, das ein Ölkonzentrat bildet, manchmal in der Technik als ein „Fett“ bezeichnet, und dann ein langsames Zugabe von zusätzlichem Wasser zu dem Ölkonzentrat ein bis eine Inversion stattfindet oder auftritt, welche die wünschenswerte Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser bildet.

[0058] Am Anfang werden in der ersten Stufe bei der Herstellung des Ölkonzentrats Emulgatoren und Wasser in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1,5:1,0 bis etwa 1,0:4,0, vorzugsweise von etwa 1,0:1,0 bis etwa 1,0:3,0 Emulgator zu Wasser, gemischt.

[0059] Das hydrolysierbare Silan des Vorliegenden wird dann zu dem Emulgator/Wasser-Gemisch gegeben, um das fettige oder pastenartige Ölkonzentrat zu bilden. Das erhaltene Ölkonzentrat enthält von 1 Teil bis 55 Teile Wasser und vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 25 Teile Wasser pro 100 Teile Silan und 1 Teil bis 28 Teile Emulgator und vorzugsweise von etwa 5 Teile bis etwa 15 Teile Emulgator pro 100 Teile Silan.

[0060] Das Ölkonzentrat weist typischerweise eine Viskosität von etwa 100.000 cPs oder mehr und besonders typisch von etwa 100.000 bis etwa 3.000.000 cPs auf, wie gemessen durch einen Brookfield HB Serienviskosimeter mit einer Helipath STand und einer TA Spindel. Das Ölkonzentrat hoher Viskosität wird dem Gemisch ermöglichen, gesichert zu werden mit einer geringen Menge an Energie. Wenn zu viel Wasser bei dieser anfänglichen Stufe zugegeben wird, wird das nachfolgende Ölkonzentrat eine Viskosität aufweisen, die zu gering ist und ausreichendes Scheren des Ölkonzentrats wird nicht möglich sein, sofern nicht eine sehr hohe Energie verwendet wird. Der geringere Energieeintrag erlaubt, dass das Scheren mit Mischern oder Rührern industrieller Größe durchgeführt werden kann.

[0061] In dem Fall, bei dem mindestens einer der Emulgatoren fest war, kann der/können die Emulgator(en) geschmolzen werden während des Mischens, und das Wasser am Anfang wurde dann zu den geschmolzenen Emulgatoren gegeben. Die Menge an Wasser, die in dieser anfänglichen Stufe zugegeben wird, ist ähnlich zu dem vorhergehenden Fall, der nur flüssige Emulgatoren aufwies. Um die Wiederverfestigung des Emulgators oder der Emulgatoren zu vermeiden, wurde das Wasser, das in dieser anfänglichen Stufe zugegeben wurde, oberhalb des eutektischen Punkts des Gemischs erwärmt vor einem Zugeben zu den Emulgatoren. Das Emulgator/Wasser-Gemisch ließ man kühlen auf zwischen etwa 0°C und etwa 45°C und vorzugsweise auf weniger als 35°C bevor das Alkoxysilan zugegeben wurde, um eine Hydrolyse des Alkoxysilans während des Verfahrens zu minimieren. Dann wurde das Alkoxysilan langsam zugegeben, so dass es in das Emulgatorgemisch einverleibt wurde, um das Ölkonzentrat zu bilden.

[0062] Wasser wird dann in dem Ölkonzentrat dispergiert, das die gewünschte Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser bildet. Wasser wird zuerst langsam zugegeben bis die Emulsion ausdünn. Dies wird üblicherweise als die Inversion der Emulsion bezeichnet. Die Inversion tritt typischerweise etwa zwischen etwa 52 bis etwa 59 Teilen Wasser pro 100 Teile des Silans auf (oder bei etwa 56 Teilen Wasser plus oder minus etwa 3 Teile). Das Ölkonzentrat kann in Wasser in einer Vielzahl von mechanischen Einrichtungen, die im Stand der Technik bekannt sind, dispergiert werden. Solche mechanischen Einrichtungen können verschiedene durch Strom oder Kraft oder Motor angetriebene Rührer, Ultraschallmischer, Mischer, kolloidale Mühlen, Homogenisatoren oder Inlinemischer einschließen. Typischerweise wird ein Rührer oder Mischer verwendet.

[0063] Die Emulsionen der vorliegenden Erfindung können vorzugsweise siloxanfrei sein oder siliconölfrei. Die Viskosität der Endemulsion kann etwa 1 bis etwa 18 cPs, vorzugsweise etwa 6 bis etwa 12 cPs, betragen, wobei 8 cPs am meisten bevorzugt sind. Die Teilchengröße oder Partikelgröße der erhaltenen Emulsion beträgt im Allgemeinen weniger als 1 µm, vorzugsweise von etwa 0,04 bis etwa 1 µm, mit einer mittleren Teilchengröße, die etwa 0,3 µm beträgt.

[0064] Die Emulsionen der vorliegenden Erfindung sind z. B. nützlich als Hydrophobisierungsmittel, Vernetzer, Dispergierhilfen, Adhäsionspromotoren, Oberflächenmodifikatoren, Beschichtungen oder Coatings und Kuppelungsmittel.

[0065] Kupplungsmittel werden in vielen Anwendungen verwendet, die Gießereiharze, gefüllte Komponenten, Mineralbehandlungen, Farben, Pigmentdispergiermittel usw. einschließen.

[0066] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind auch nützlich für beliebige Typen von Materialien, die eingesetzt werden in der Bau- und Tiefbauindustrie, wobei Wasserabweisungsfähigkeit oder Wasserfestigkeit gewünscht ist. Dies schließt Materialien ein wie Mauerwerk- und Holzprodukte, die Steine oder Ziegel, Bodenmaterial, Asphalt, Zement, Mörtel, Formen, Dachziegel, Stuck, Magnesiumoxidzement, Isolierung, die sowohl elektrische als auch thermische Isolatoren einschließt, Porzellan, wie solches, das für Zündkerzen, Steine, Fliesen, falschen Stein, Lehmziegel, Beton, Masonit, Mineral- oder Steinplatten, Teilchenplatten und Gips einschließen.

[0067] Die Emulsionen der vorliegenden Erfindung können eingesetzt werden auf üblichem Ziegel, Bodenziegel, Zierziegel, Asphalt, Zement, Beton, verstärkten Beton, usw., wie verwendet bei Straßen, Parkplätzen, Parkkrampen, Stadien, Brücken, usw. Sie können eingesetzt werden in Entwässerungssystemen von Abwasserrohren und für Ableitungsfliessen.

[0068] Beim Bau neuer Gebäude können die Emulsionen eingesetzt werden in oder auf den Fundamentblöcken, für Dachziegel, Isolierung der Schornsteininnenfläche, Zement, Rohrleitungen, Gipsplatten, Formen, Mörtel, Stuck, Isolierung, Diatomeenerde, Lehmziegel, falschem Stein, Porzellan, usw.

[0069] Für Mischungen können die Emulsionen einverleibt werden in solche Dinge wie Zement oder Beton

vor einem Gießen und Setzen.

[0070] Die Emulsionen können eingesetzt werden auf Holz und Holzprodukten, die Teilchenbretter und Mineral- oder Steinplatten einschließen, wie sie z. B. beim Neubau verwendet werden.

[0071] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind nicht auf solche Anwendungen beschränkt, die hierin aufgelistet sind, sie stellen nur eine veranschaulichende Liste dar.

[0072] Die Zusammensetzungen können angewendet werden auf ein Substrat nach einem beliebigen üblichen Anwendungsverfahren, das ein Rollen, Sprühen, Extrudieren oder Strangpressen, Bürsten, usw. einschließt, und sie können einverleibt werden in Größen-, Klebe- oder Versiegelungsformulierungen.

[0073] Antibakterielle Verbindungen oder Biozide können zu den Zusammensetzungen gegeben werden, um ihre Beständigkeit gegen Pilzwachstum zu verbessern. Ein Fachmann ist vertraut mit den bioziden Mitteln, die eingesetzt werden können, aber eingeschlossen in dieser Gruppe sind Diazolidinylharnstoff, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Butylparaben, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol etc. und Kombinationen davon. Eine weitere Liste von bioziden Mitteln, die nützlich sind in der vorliegenden Erfindung können solche sein, die beschrieben sind in 1998 McCutcheon's Band 2: Functional Materials. Solche Additive sind typischerweise nützlich von etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

[0074] Andere gegebenenfalls einsetzbare oder optionale Inhaltsstoffe schließen pH-Puffer, Düfte oder Duftmittel, Pigmente, Farben, Verdickungsmittel, Schaumbildner, Antischaummittel, usw. ein.

[0075] Die folgenden nicht beschränkenden Beispiele veranschaulichen ferner die hydrolysierbaren Silan basierenden Emulsionen der vorliegenden Erfindung.

Beispiele

Beispiel 1

[0076] Ein Gemisch von 2 Teilen SPAN 60 (Sorbitanmonostearat) und 2 Teilen TWEEN 80 (Polyoxyethylen(20)sorbitanmonooleat), beides erhältlich von ICI in Wilmington, DE, wurden mit einem Wasserbad bei 70°C erwärmt, um das feste Tensid zu schmelzen. Das Gemisch wurde mit einem Cowles Disperser bei 1700 U/min gemischt, und 3 Teile warmes Wasser wurden zu dem gerührten Gemisch gegeben über einen Zeitraum von 3 min, um eine einheitliche Dispersion zu erhalten. Zusätzliche 3 Teile Wasser wurden bei Umgebungstemperatur zugegeben. Zu dieser einheitlichen Dispersion wurden 40 Teile 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl-triethoxysilan in mehreren Portionen gegeben. Das Gemisch wurde gut gerührt nach jeder Zugabe. Wenn das gesamte Silan einverleibt war, erschien das Ölkonzentrat als eine fettige Paste. Zu diesem Ölkonzentrat wurden 49 Teile Wasser unter konstantem Rühren gegeben, um eine weiße Emulsion zu ergeben, die über mehr als 6 Monate stabil war. Germaben II in einer Menge von 1 Teil wurde als Biozid zugegeben.

Beispiel 2

[0077] Ein Gemisch von 2 Teilen Span 60 (Sorbitanmonostearat) und 2 Teilen Tween 40 (Polyoxyethylen(20)sorbitanmonopalmitat) wurde mit einem Wasserbad bei 70°C bis zum Schmelzen des festen Tensids erwärmt. Das Gemisch wurde mit einem mechanischen Rührer bei 1700 U/min gerührt, und 3 Teile warmes Wasser wurden zugegeben zu dem gerührten Gemisch über einen Zeitraum von 3 min, um eine einheitliche Dispersion zu erhalten. Zusätzliche 3 Teile Wasser wurden bei Umgebungstemperatur zugegeben. Zu dieser einheitlichen Dispersion wurden 40 Teile 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl-triethoxysilan in mehreren Portionen gegeben. Das Gemisch wurde gut nach jeder Zugabe gerührt. Nachdem das gesamte Silan einverleibt war, erschien das Ölkonzentrat als eine fettige oder schmalzige Paste. Zu diesem Ölkonzentrat wurden 49 Teile Wasser unter konstantem Rühren gegeben, um eine weiße Emulsion zu ergeben. Germaben II in einer Menge von 1 Teil wurde als Biozid zugegeben.

Beispiel 3

[0078] Ein Gemisch von 15,5 Teilen Tergitol® 15-S-3 (3 mol EO) und 9,5 Teilen Tergitol® 15-S-15 (15 mol EO), beides C₁₁ bis C₁₅ sekundäre Alkoholethoxylate, erhältlich von Union Carbide Corp. in Danbury, CT, wurden zusammengemischt unter Verwendung einer mechanischen Rührereinrichtung bei 1700 U/min, und 40 Teile Wasser wurden dann zugegeben und gemischt bis eine einheitliche Dispersion erhalten wurde. 200 Teile

Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfid wurden langsam zu dem Gemisch gegeben, das gut gerührt wurde. Nach der Zugabe des Silans ergibt sich das Ölkonzentrat als eine fettige, pastenartige Erscheinung. 235 Teile Wasser wurden dann unter konstantem Rühren zugegeben, bis sich eine Inversion und eine weiße Emulsion ergaben.

Vergleichsbeispiel A

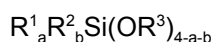
[0079] Ein Gemisch von 1,46 Teilen Span 60 (Sorbitanmonostearat) und 1,54 Teilen Tween 40 (Polyoxyethylen(20)sorbitanmonopalmitat) wurde mit einem Wasserbad bei 60°C erwärmt, um das feste Tensid zu schmelzen. Das Gemisch wurde mit einem mechanischen Rührer bei 1400 U/min gerührt. Zu diesem gerührten Gemisch wurden 40 Teile 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltriethoxysilan gegeben, und die Geschwindigkeit wurde auf 2400 U/min erhöht. Zu diesem Gemisch wurden 56,5 Teile Wasser unter konstantem Rühren gegeben, um eine weiße Emulsion zu ergeben. Germaben II in einer Menge von 1 Teil wurde als Biozid zugegeben. Die Emulsion wurde dann in einen Waring Mischer überführt und mehrere Minuten gemischt. Die Emulsion war weniger als zwei Monate lang stabil.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Öl-in-Wasser-Emulsion, umfassend mindestens ein hydrolysierbares Silan, mindestens einen Emulgator und Wasser, umfassend die Stufen von:

I) Dispergieren mindestens eines Emulgators in Wasser in einem Gewichtsverhältnis von 1,5:1,0 bis etwa 1,0:4:0;

II) Herstellen eines Wasser-in-Öl-Konzentrats durch Mischen des Emulgator- und Wassergemischs mit mindestens einem hydrolysierbaren wasserunlöslichen oder nur geringfügig löslichen Silans, das die allgemeine Formel:



aufweist, wobei

R¹ für eine Heteroatom substituierte Kohlenwasserstoffgruppe steht;

R² unabhängig für eine unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe steht;

R³ für Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste steht, die 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen; und

a für 0 bis 3 steht, b für 0 bis 2 steht;

mit der Maßgabe, dass a + b = 1, 2 oder 3 gilt;

so dass das Ölkonzentrat 1 Teil bis 28 Teile des Emulgators und 1 Teil bis 55 Teile Wasser pro 100 Teile des mindestens einen hydrolysierbaren Silans umfasst;

III) langsames Zugeben von Wasser zu dem Ölkonzentrat bis eine Inversion der Emulsion auftritt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Inversion bei 52 bis 59 Teilen Wasser pro 100 Teile des Silans auftritt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silan eine Löslichkeit in Wasser von weniger als 8,0 Gew.-% aufweist.

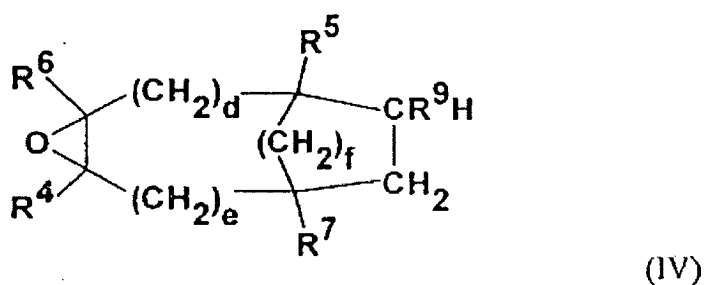
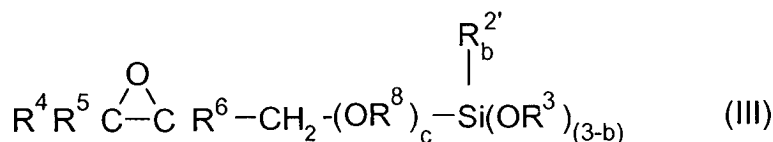
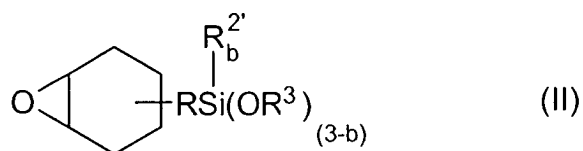
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silan wasserunlöslich ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Emulsion siliconölfrei ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R³ ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Isobutyl, sek.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, sek.-Amyl, 4-Methyl-2-pentyl, n-Butoxyethyl, Methoxypropyl, Phenyl, Benzyl, Ethylphenyl und Gemischen davon.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das hydrolysierbare Silan mindestens eine Epoxygruppe aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das hydrolysierbare Silan für ein epoxyfunktionales Silan steht, das die folgende Formel aufweist:



wobei

R für $(CH_2)_m$ steht, wobei m für 0 bis 6 steht,

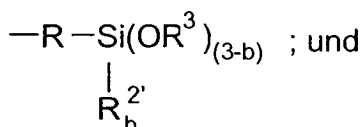
R^2 für Alkyl, durch Alkoxy substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht, das 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist;

R^3 für Alkyl, durch Alkoxy substituiertes Alkyl, Aryl oder Alkylaryl steht, das 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist;

R^4 , R^5 , R^6 und R^7 für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppe steht, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist;

R^8 für eine Alkylengruppe steht, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, oder ein Aralkylen oder Arylen, das 6 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist;

R^9 steht für



b für 0, 1 oder 2 steht;

c, d und e für 0 oder 1 stehen; und

f für 0, 1 oder 2 steht.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Emulgator einen HLB-Wert von 4 bis 17 aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Emulgator für ein Gemisch steht, wobei das Gemisch einen HLB-Wert von 4 bis 17 aufweist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Emulgator für Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonooleat oder Gemische davon steht.

12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der pH für 5,5 bis 8,5 steht.

13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Öl-in-Wasser-Emulsion eine durchschnittliche Teilchengröße der Emulsion von 0,04 bis 1 μm aufweist.

14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R^1 für einen einwertigen organischen Rest steht, der an das Si-Atom des Silans durch eine Si-C-Bindung gebunden ist, und der mindestens eine Ether-, Ester-, Carbamat-, Isocyanat-, Thioether-, Polysulfid-, blockierte Mercaptan-, Amid-, Cyano-, Epoxy-, Oximatogruppe oder Gemische davon daran aufweist.

15. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R^1 substituiert ist durch ein Element, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Schwefel, Sauerstoff, Halogen, Epoxy, Methacryloxy, Acryloxy, Carboxyl, Ester, Cyano, Polyoxyalkylen und Gemischen davon.

16. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Ölkonzentrat eine Viskosität von mehr als 100.000 cPs aufweist.

17. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Endemulsion eine Viskosität von 1 bis 18 cPs aufweist.

18. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R^2 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Allyl, Methyl, Ethyl, i-Propyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Cyclohexyl, Decyl, Dodecyl, Octadecyl, Octyl, vorzugsweise n-Octyl, Phenyl, Benzyl, Naphthyl, Vinyl, Toly, 2-Phenylethyl, Propargyl, Styryl und Gemischen davon.

19. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R^2 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Methyl, Ethyl und Phenyl.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen