

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08L 83/04

C08J 3/03 C08K 5/54



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96193666.5

[43]公开日 1998年5月27日

[11] 公开号 CN 1183112A

[22]申请日 96.5.23

[30]优先权

[32]95.5.24 [33]DE[31]19519207.9

[86]国际申请 PCT/EP96/02227 96.5.23

[87]国际公布 WO96/37556 德 96.11.28

[85]进入国家阶段日期 97.11.3

[71]申请人 瓦克化学有限公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72]发明人 斯特凡·奥伯尼德 卡尔·布劳恩施佩格
阿尔弗雷德·海因里希 鲁道夫·布劳恩
赫伯特·泽尔拉德尔

[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

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

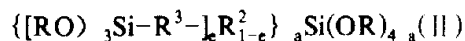
[54]发明名称 有机聚硅氧烷的水分散液

[57]摘要

不含过渡金属有机化合物及Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ主族金属的有机化合物的有机聚硅氧烷的水分散液，可用以下起始物质制备：

(A) 含有可缩合基团的有机聚硅氧烷，

(B) 具有下式的有机硅化合物：



其中

每个 R 可以是相同的或不同的基团，可以是氢原子或具有 1—6 个碳原子的烷基，

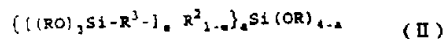
每个 R² 可以是相同的或不同的具有 1—18 个碳原子的 SiC-键合的烃基，该烃基可以是未取代的，也可以是被卤原子、醚基、酯基、环氧烷基、巯基、氰基或聚二醇基所取代，后者含有氧乙撑和/或氧丙撑单元，

每个 R³ 可以是相同的或不同的二价烃基，

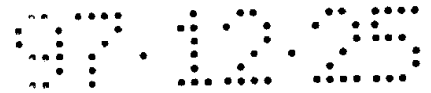
a 是 0 或 1，e 是 0 或 1，

和/或具有不大于 8 个硅原子的其部分水解产物。及

(C) 含有碱性氮的有机硅化合物。



(BJ)第 1456 号



权 利 要 求 书

1、一种有机聚硅氧烷的水分散液，该分散液不含过渡金属有机化合物以及Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ主族金属的有机化合物，并可用下述起始物质制备：

(A) 含有可缩合基团的有机聚硅氧烷，

(B) 具有下式的有机硅化合物：



其中：

每个R 是相同的或不同的基团，可以是氢原子或具有1 - 6 个碳原子的烷基，

每个R² 可以是相同的或不同的基团，为具有1 - 18 个碳原子的Si - C - 键合的烃基，该烃基可以是未取代的，也可以是被卤原子、醚基、酯基、环氧烷基、巯基、氰基或聚二醇基取代的，后者含有氧乙撑和/ 或氧丙撑单元，

每个R³ 可以是相同的或不同的二价烃基，

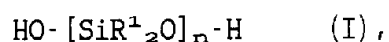
a 为0 或1 ，

e 是0 或1 ，

和/ 或其部分水解产物，该产物具有不多于8 个硅原子，

(C) 含有碱性氮的有机硅化合物。

2、如权利要求1 所述的水分散液，其中所用的有机聚硅氧烷 (A) 含有可缩合的基团，可用下式代表：



其中：

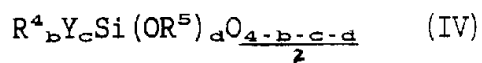
每个R¹ 是相同的或不同的具有1 - 18 个碳原子的Si - C - 键合的烃基，

该烃基可以是未取代的，也可以是被卤原子、醚基、酯基、环氧烷基、巯基、氰基或聚二醇基所取代，后者含有氧乙撑或氧丙撑单元，n 是一个至少30的整数。

3、如权利要求1或2所述的水分散液，其中所述的R²包括甲基、乙基、乙烯基和苯基。

4、如权利要求1至3中之一项或多项所述的水分散液，其中，有机硅化合物(B)的用量以每100重量份的含可缩合基团的有机聚硅氧烷(A)计，为0.01到50重量份。

5、如权利要求1至4中之一项或多项所述的水分散液，其中所用的含碱性氮的化合物(C)含有下式所示的单元，



其中：

每个R⁴是相同的或不同的单价Si-C键合的有机基团，而且不含碱性氮，

每个R⁵是相同的或不同的基团，可以是氢原子、烷基、碱金属正离子、铵基或磷基，

每个Y是相同的或不同的含碱性氮的单价Si-C键合的有机基团，

b是0、1、2或3，

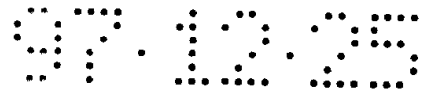
c是0、1、2、3或4，

d是0、1、2或3

条件是，b、c、d之和必须小于或等于4，而且每个分子必须至少有一个Y基团。

6、如权利要求1至5中之一项或多项所述的水分散液，其中组分(C)的用量以每100重量份的含可缩合基团的有机聚硅氧烷计，使得碱性氮含量为0.01到5重量份。

7、如权利要求1至6项中之一项或多项所述的水分散液，其中乳化剂(D)



说 明 书

有机聚硅氧烷的水分散液

本发明涉及在除去水之后能转变成弹性体的有机聚硅氧烷，其制备工艺以及其作为密封和涂覆材料的应用。

环境保持措施正在不断地迫使避免在化学配方中使用有机溶剂。结果，越来越多地使用水体系。

有机聚硅氧烷的水分散液本身已广泛被人们所知，该分散液甚至在室温下可硬化成弹性体，其基本结构是由一种线性聚合物、一种交联组分和一种交联催化剂构成的。一般说来，先将端基含有可缩合基团的聚二有机硅氧烷的水乳剂加入反应容器中，此高分子量的聚硅氧烷或者用直接乳化法，或者通常将线性或环状低分子聚硅氧烷用常规技术经由聚合、缩合和平衡以乳液的形式制备，然后通常将聚合物乳液与一种交联组分和缩合催化剂相混合，在每种情况下不管是本体溶液或乳液，再与其他成份，例如填充剂、粘合催化剂等混合，其催化剂几乎都含有有机金属化合物。

实际上毫无例外地作为催化剂使用的有机金属催化剂有其缺陷：一方面，它们不但对未硬化组合物的贮存稳定性而且对硬化的弹性体的稳定性都有影响，另一方面，它们被认为是毒理学上所不能接受的。在许多早期的开发工作中，这种高度复杂、耗时的因而昂贵的水乳液的制备包含了一些缺陷。问题基本上出在所用的聚二有机硅氧烷的乳液聚合、乳液缩合或平衡上，它耗费反应时间，并且必须在通过与其他组分的混合而制备终产物之前来进行。多数迄今已知的水乳液的另一缺陷是其固含量少，然而大部分应用领域希望在硬化时其收缩率低或不显著，作到这一点的先决条件就是高固含量。

例如，瓦克化学公司于1992年5月27日申请的德国专利申请DE 4 217561 或与其相应的美国申请US S N 08 / 056088 记述了由可缩

合的有机聚硅氧烷、硅氧烷树脂、聚乙烯醇、金属有机催化剂和含氨基的物质构成的有机聚硅氧烷水分散液，该分散液能用于制备透明的固化物。

此外，于1991年9月3日公布的瓦克化学公司的US - A 5 0 4 5 2 3 1 或相应的DE - A 3 9 3 2 0 2 5 都公开了由可缩合的有机聚硅氧烷、金属有机催化剂、有机聚硅氧烷树脂和二有机硅烷醇酯构成的有机硅氧烷的水分散液，其固含量有可能达到90%。

于1958年8月28日公开的道康宁公司 (Dow Corning) 的DE - B 1 0 3 7 7 0 7 披露了一种由低分子量的硅氧烷乳液出发制备高分子量的有机聚硅氧烷乳液的工艺，借助于强酸或碱催化剂达到所需的分子大小。但這些乳液不能生成弹性体。

1990年4月2日公开的Rhône Poulenc 的US-A 5 0 0 4 7 7 1 或相应的EP - A 3 6 5 4 3 9 ，一种端基被OH基封闭的聚二有机基硅氧烷的酸式缩合是在水乳液中进行的。将该聚合物乳液中和后，加入其余的组分，例如甲基硅氧酯溶液和非硅填充剂，但不得加入含碱性氮的化合物。但所记述的乳液含有小于90%的固体，并且不能生成弹性体。

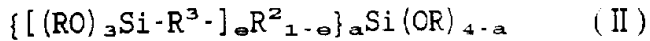
1990年1月16日公开的Shin-Etsu 化学公司的US - A 4 8 9 4 4 1 2 记述了一种制备体纺织品涂料的工艺，所述之低固含量聚硅氧烷乳液由有机硅组分、含氨基官能团的硅氧烷与有机硅烷构成。所记述的工艺包括乳液聚合以及随后的中和步骤。所得到的分散液用于织物的薄层涂薄，并且在加热时，例如在150℃加热3小时，固化。

另外，瓦克化学公司于1993年11月26日申请了德国发明（申请号P 4 3 4 0 4 0 0 . 6 ），或相应的在美国的发明申请（申请号US - S N 0 8 / 3 4 2 1 9 2 ）记述了一种含有可缩合的有机聚硅氧烷、低分子量的硅树脂和一种含碱性氮化合物的水性分散液，该分散液中不含有机过渡金属化合物。

本发明提供了有机聚硅氧烷的水性分散液，它们不含有机过渡金属化合物以及Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ主族金属的有机化合物，该分散液可由下列起始物质制备：

(A) 含可缩合基团的有机聚硅氧烷,

(B) 通式为



的有机硅化合物,

其中:

每个R 可以是相同或不同, 为氢原子或具有1 - 6 个碳原子的烷基,

每个R² 可以是相同的或不同的具有1 - 18 个碳原子的S i C - 键合的烃基, 此烃基可未被取代, 也可被卤原子、醚基、酯基、环氧烷基、巯基、氰基或聚二醇基取代, 后者含有氧乙撑或氧丙撑单元,

每个R³ 基是一个相同的或不同的二价烃基,

a 是0 或1 ,

e 是0 或1 ,

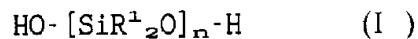
和/ 或其部份水解物, 并且其硅原子不多于8 个,

(C) 含有碱性氮的有机硅化合物。

本发明的说明书中, 周期表中之Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ主族金属包括铝、镓、铟、铊、镉、锡、铅、铋和铷。

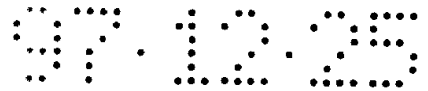
在本发明的说明书中, 术语“可缩合的”包括任何预水解。

按照本发明, 所使用的含有可缩合基团的有机聚硅氧烷 (A) 优选是具有下式的化合物:



其中:

R¹ 是相同的或不同的S i C - 键合的烃基, 其含有1 - 18 个碳原子, 该烃基可以是未取代的, 也可以是被卤原子、醚基、酯基、环氧烷基、巯基、氰基或聚二醇基所取代, 后者含有氧乙撑和/ 或氧丙撑单元, n 是一个至少为3 0 的



整数。

R^1 烃基的实例为：烷基，诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、1 - 正丁基、2 - 正丁基、异丁基、叔丁基、正 - 戊基、异戊基、新戊基和叔戊基；己基，诸如正己基；庚基，诸如正庚基；辛基，诸如正辛基和异辛基，例如2, 2, 4 - 三甲基戊基；壬基，诸如正壬基；癸基，诸如正癸基；十二烷基，诸如正十二烷基；十八烷基，诸如正十八烷基；烯基，诸如乙烯基和烯丙基；环烷基，诸如环戊烷基、环己烷基和环庚烷基以及甲基环己烷基；芳基，诸如苯基、萘基、蒽基和非基；烷芳基，诸如邻 -、间、对甲苯基，二甲苯基和乙苯基；以及芳烷基，诸如苄基、 α - 及 β - 苯乙基等。

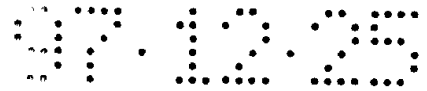
取代烃基 R^1 的实例为：卤代基，诸如3 - 氯丙基、3, 3, 3 - 三氟丙基、氯苯基、六氟丙基，例如1 - 三氟甲基 - 2, 2, 2 - 三氟乙基；2 - (全氟己基) 乙基，1, 1, 2, 2 - 四氟乙氧丙基，1 - 三氟甲基 - 2, 2, 2 - 三氟乙氧丙基，全氟异丙氧乙基，全氟异丙氧丙基；醚官能基，诸如3 - 甲氧丙基和3 - 乙氧丙基；氰官能基，诸如2 - 氰乙基；酯官能基，诸如甲基丙烯酰氧丙基；环氧官能基，诸如缩水甘油基丙基；以及硫官能基，诸如3 - 巯基丙基等。

优选的 R^1 基是具有1 - 10 个碳原子的烷基，特别是至少80%，尤其是至少90%的 R^1 烷基为甲基。

优选的是，式 (I) 中n 的平均数值为使式 (I) 的有机聚硅氧烷的25 °C 时的粘度大于1000 mm² / s，特别优选的是使其大于10,000 mm² / s，尤其是约80000 mm² / s。

虽然式 (I) 中未标出，但多至10 (摩尔) %的二有机硅氧烷单元可被其他硅氧烷所取代。这些其他单元通常只作为杂质存在，并且或多或少是难以避免的，其实例为 $R_3^3SiO_{1/2}$ ， $R^1SiO_{3/2}$ 及 $SiO_{4/2}$ 单元，其中的 R^1 如上所述。

式 (I) 中的聚二有机硅氧烷可用在此技术领域已知的方法制备，例如可用端基为羟基和/ 或烷氧基封闭的低分子环状或线性有机聚硅氧烷的聚合或缩合制备。

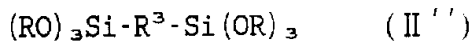


按照本发明，所用的含有可缩合基团的有机聚硅氧烷 (A) 包括单一的一种类型或至少两种含可缩合基团的此类有机聚硅氧烷的混合物。

式 (II) 的有机硅化合物可以是式 (II') 的硅烷，



或式 (II'') 的化合物，



其中 R、R²、R³ 及 a 与上述定义相同。

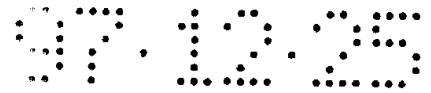
R² 的实例与 R¹ 相同，优选是具有 1 - 18 个碳原子的烃基，特别是甲基、乙基、乙烯基和苯基，尤其是甲基。

优选的 R 基是氢原子和具有 1 - 4 个碳原子的烷基，特别优选的是甲基和乙基。

优选的 R³ 基包括具有 1 - 6 个碳原子的二价烃基，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基亚丁基，特别优选的是亚乙基和亚丙基。

本发明所使用的有机硅化合物 (B) 的实例是甲基三甲氧基硅烷，甲基三乙氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，苯基三甲氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷，四乙氧基硅烷，四丙氧基硅烷，甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷和 (C₂H₅O)₃Si-CH₂CH₂-Si(OC₂H₅)₃ 及其部份水解后含不多于 8 个硅原子的化合物，例如六乙氧基二硅氧烷，优选的是甲基三甲氧基硅烷，甲基三乙氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷和四乙氧基硅烷，以及其部分水解的含有不多于 6 个硅原子的水解产物。

特别优选的组分 (B) 包括式 (II') 的纯硅烷和式 (II') 的硅烷混合物及其含有不多于 6 个硅原子的部分水解产物。其优选的部分水解比例不大于 90

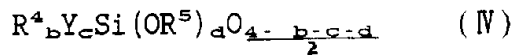


(重) %，特别优选的是不大于50 (重) %，(按硅烷/部分水解产物混合物的重量计)。

按照本发明来制备有机聚硅氧烷的水分散液时，以每100重量份的含可缩合基团的有机聚硅氧烷(A)计，有机硅化合物(B)的用量优选为0.01 - 50重量份，特别是0.1 - 20重量份，尤其是0.1 - 5重量份。

本发明所用的有机硅化合物(B)包括单一的一种或至少两种所述有机硅化合物的混合物。

本发明所用的含有碱性氮的化合物(C)优选是含有下式单元的化合物：



其中：

每个 R^4 可为相同的或不同的单价Si-C键合的有机基团且不含碱性氮，

每个 R^5 是相同的或不同的基团，可以是氢原子，烷基，碱金属正离子，铵基或磷基，

每个Y可以是相同的或不同的单价Si-C键合的基团并含碱性氮，

b : 0, 1, 2 或3。

c : 0, 1, 2, 3 或4

d : 0, 1, 2 或3

条件是b、c、d之和必须小于或等于4而且每个分子中至少有一个Y基。

R^4 优选包括具有1 - 18个碳原子的烃基，特别是甲基、乙基和丙基，尤其是甲基。

R^4 的实例也就是 R^1 给出的实例。

R^5 优选是氢原子，甲基，乙基和碱金属正离子，特别是氢原子，甲基，乙基，钠离子及钾离子。

R^5 的实例是R基中给出的烃基，碱金属正离子，例如锂、钠、钾、铷和铯离子，以及



其中,

每个 R^6 可为相同的或不同的具有1 - 6 个碳原子的烃基。

Y 基优选是具有下式的基团



其中,

每个 R^7 可为相同的或不同的基团, 如氢, 烷基, 环烷基或氨基烷基, R^8 是一个二价烃基。

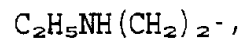
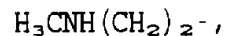
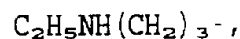
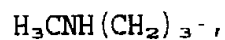
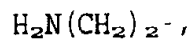
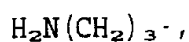
R^1 实例中的烷基或环烷基完全可分别用作 R^7 的烷基或环烷基。

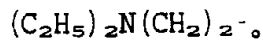
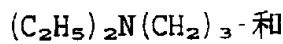
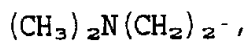
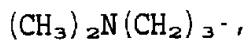
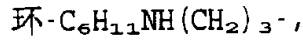
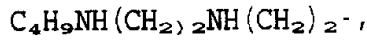
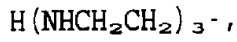
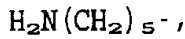
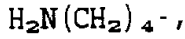
在式 (VII) 所示的基团中, 优选每个氮原子上连有至少一个氢原子。

R^8 优选是具有1 - 10 个碳原子的二价烃基, 特别是具有1 - 4 个碳原子的二价烃基, 尤其是正 - 亚丙基。

R^8 的实例是亚甲基, 亚乙基, 亚丙基, 亚丁基, 亚环基, 亚十八烷基, 亚苯基和亚丁烯基。

Y 的实例是:

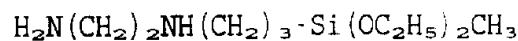
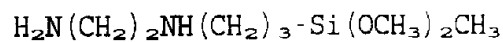
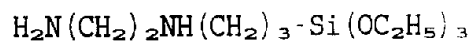
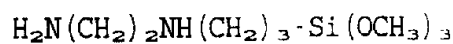
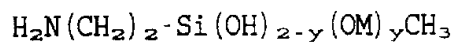
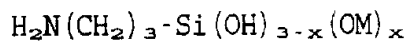
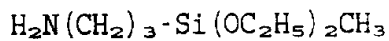
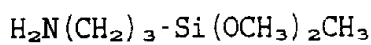
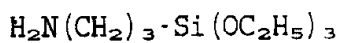
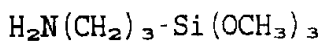


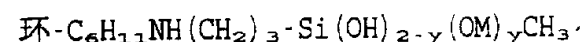
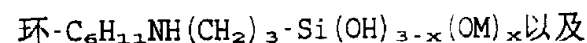
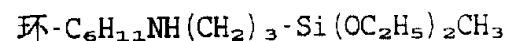
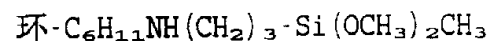
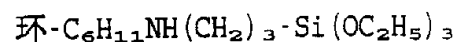
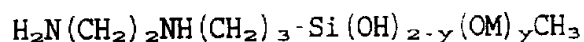
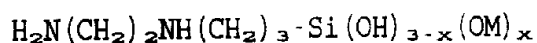


Y 优选是 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3^-$, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3^-$, $\text{H}_3\text{CNH}(\text{CH}_2)_3^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_3^-$, 和环- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3^-$, 特别优选是 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3^-$, 和环- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3^-$ 。

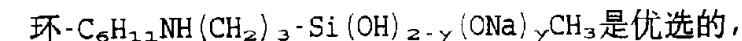
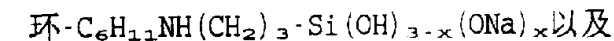
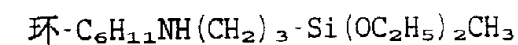
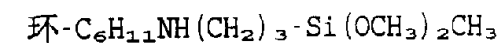
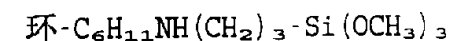
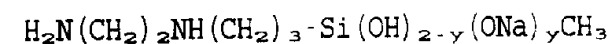
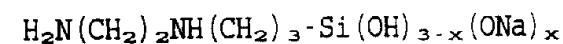
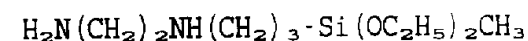
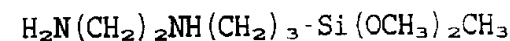
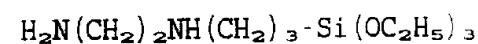
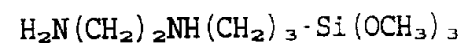
当含有式 (IV) 的有机硅化合物是硅烷时, b 优选是 0, 1 或 2, 尤其是 0 或 1; c 优选是 1 或 2, 尤其是 1; d 优选是 1, 2 或 3, 尤其是 2 或 3, 但是 b, c, d 的总和必须是 4。

本发明中式 IV 的硅烷的实例是:

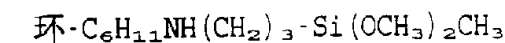
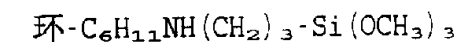
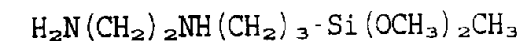
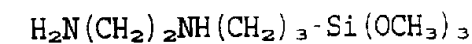




其中



以及



$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OH)_{3-x}(ONa)_x$ 以及

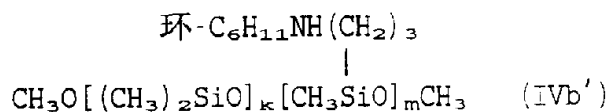
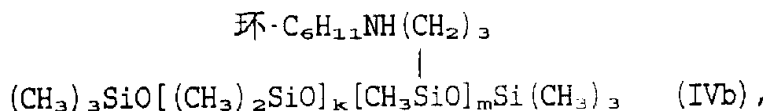
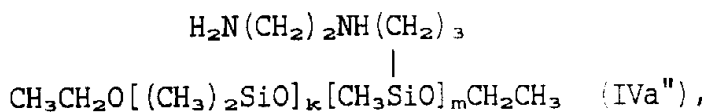
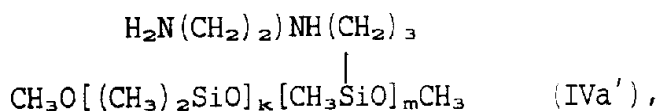
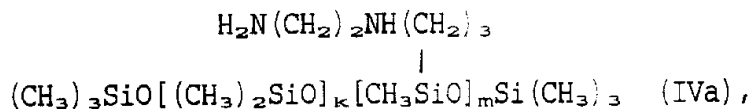
$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OH)_{2-y}(ONa)_yCH_3$ 是特别优选的, 其中, x 是 0, 1, 2 或 3, y 是 0, 1 或 2, M 是钠或钾离子。

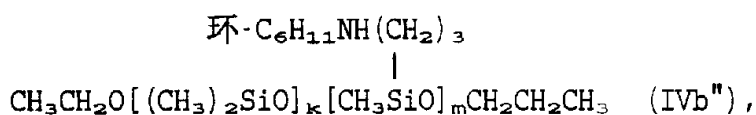
式 (IV) 的硅烷是市售产品并可用硅化学中通常的方法制备。

当含有式 (IV) 单元的有机硅化合物是有机聚硅氧烷时, b 的平均值优选为 0.5 - 2.5, 特别是 0.8 - 2.0, c 的平均值优选为 0.01 - 1.5, 特别是 0.01 - 1.0, d 的平均值优选为 0 - 2.0, 特别是 0 - 0.2, 而且 b 、 c 、 d 的总和必须小于或等于 3。

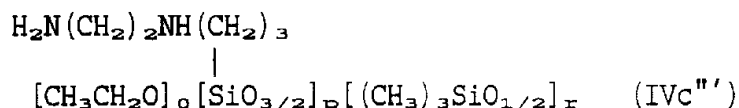
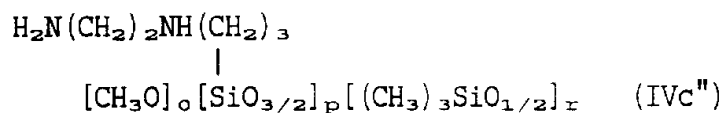
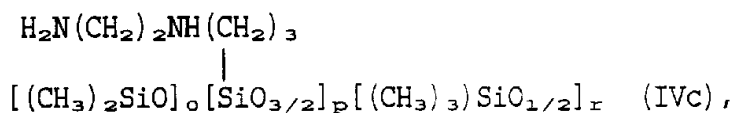
用于本发明的含式 (IV) 单元的有机聚硅氧烷 25 °C 粘度优选是 $5 - 10^5$ mm^2/s , 特别是 $10 - 10^4$ mm^2/s 。

用于本发明的含有式 (IV) 单元的有机聚硅氧烷的实例是:

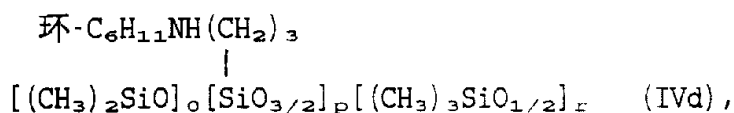




每个化合物中k 与m 的比为2 : 3 - 9 : 1 , 并且k 与m 的总和为1 0 - 1 0 0 0 , 以及

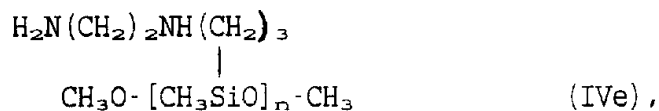


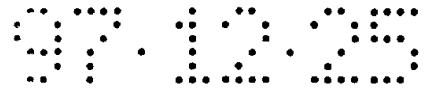
和



其中o + p + r 之和为1 0 - 1 0 0 0 , o 与 (o + p + r) 之比为0 - 0 . 9 , 特别为0 . 2 - 0 . 7 , p 与 (o + p + r) 之比在0 . 0 5 - 0 . 6 之间, 特别是在0 . 1 - 0 . 5 之间, r 与 (o + p + r) 之比在0 . 0 5 - 0 . 7 5 之间, 特别是在0 . 2 - 0 . 6 之间。

另外,





之 n 在5 - 1 0 0 之间。

含有式 (IV) 单元的有机聚硅氧烷是市售产品，并可用硅化学中通常的方法制备。

至于组分 (C)，优选是使用N - (2 - 氨基乙基) - 3 - 氨丙基甲基硅醇钾，N - (2 - 氨基乙基) - 3 - 氨丙基甲基硅醇钠， α ， ω - 二甲氧基聚 (N - (2 - 氨基乙基) - 3 - 氨丙基甲基硅氧烷和N - (2 - 氨基乙基) - 3 - 氨丙基甲基二甲氧基硅烷。

用于本发明的含碱性氮化物的组分 (C) 可由单一的一种或至少两种该类化合物的混合物构成。

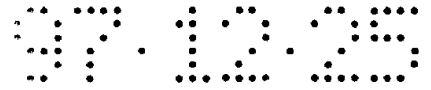
根据本发明，为制备有机聚硅氧烷的水分散液，组分 (C) 的用量以每1 0 0 重量份的含可缩合基团的有机聚硅氧烷计，应使其碱性氮的含量优选在0 . 0 1 - 5 重量份之间，特别是在0 . 0 1 - 1 重量份之间，尤其是在0 . 0 4 - 0 . 5 重量份之间。

根据本发明，该有机聚硅氧烷的水分散液一般用乳化剂 (D) 加以稳定。可使用阳离子、非离子，两性的和非离子乳化剂。熟悉本技术的人熟知这些乳化剂及其加入量。有可能使用一种类型的，例如阴离子型的乳化剂，或至少两种类型乳化剂的混合物，例如至少一种阴离子型与至少一种非离子型的乳化剂的混合物。

乳化剂 (D) 可作为乳化剂加入需要分散的混合物中，或加入需要稳定的混合物分散液中，而且也可加入乳化剂母体，例如相应的酸、碱或一种乳化剂的盐类，使其在需要分散的混合物中或需要稳定的混合物分散液中通过化学反应而 (就地) 生成。

阴离子乳化剂优选是用于乳液聚合以形成含可缩合基团的自机聚硅氧烷的过程中所使用的有表面活性的磺酸的盐类。这些磺酸是按照1 9 6 6 年公布的D . E . F i n d l e y ，道康宁公司的US - A 3 2 9 4 7 2 5 中所记述的磺酸及其盐类。优选是使用这类磺酸的碱金属盐或铵盐，尤其是其钾盐。

这类磺酸的实例是：脂肪族基取代的苯磺酸，脂肪族基取代的萘磺酸，脂肪



族磺酸，甲硅烷基烷基磺酸和脂肪族基取代的二苯醚磺酸。

其他可使用的阴离子乳化剂是磺基蓖麻醇酸的碱金属盐，磺化的脂肪酸甘油酯，磺化的一价醇酯盐，氨基磺酸酰胺，例如油甲基牛磺钠，磺化芳烃的碱金属盐，诸如 α -萘基单磺酸钠，萘磺酸与甲醛的缩合产物，以及硫酸盐，诸如硬脂基硫酸铵，硬脂基硫酸三乙醇胺盐和硬脂醚硫酸钠等。

除阴离子乳化剂外，优选使用非离子型乳化剂，这类非离子型乳化剂的实例为：皂角甙，脂肪酸与环氧乙烷的加合物，例如十二烷酸四环氧乙酯，环氧乙烷与山梨糖醇酐三油酸酯的加合物，具有支链的酚化合物与环氧乙烷的加合物，例如环氧乙烷与异十二烷基酚的加合物，以及亚胺衍生物，例如聚乙撑胺，还有醇与环氧乙烷的加合物，例如异十三烷基聚乙烯醇(10)醚。

阳离子型乳化剂的实例是脂肪胺盐，季铵化合物，吡啶吗啉和咪唑啉的季铵化合物。

两性乳化剂的实例是长链取代的氨基酸，例如N-烷基二(氨乙基)-甘氨酸，2-氨基丙酸-N-烷基酯和甜菜碱，例如，(3-酰氨丙基)二甲基甘氨酸和烷基咪唑啉的甜菜碱。

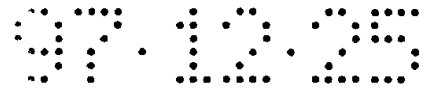
此外，也可能使用在文献中记述的适用于稳定分散液的水溶性聚合物，例如聚乙烯醇，聚乙烯基吡咯烷酮，硫酸聚乙烯酯，聚丙烯酸酯，聚丙烯酰胺和丙二酸-苯乙烯共聚物或其他聚多糖类，所有这些均可用在制备本发明记述的分散液中用作乳化剂。

在使用乳化剂(D)时，优选阴离子型乳化剂，非离子型乳化剂及其混合物，特别是有机磺酸的碱金属盐，有机聚二醇醚，和聚乙烯醇。

根据本发明，在制备有机聚硅氧烷水分散液中优选使用乳化剂(D)。

有利于稳定本发明所述有机聚硅氧烷水分散液的乳化剂的用量十分依赖于某个分散液的组成。一般说，每100重量份的含可缩合基团的有机聚硅氧烷用0.5-1.0重量份的乳化剂或乳化剂混合物已足够。

根据本发明，有机聚硅氧烷水分散剂还可包含有填充剂(E)。



填充剂 (E) 的实例为非增强性填充剂, 例如具有BET 表面积达 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的填充剂, 诸如石英、硅藻土、硅酸钙、硅酸锆、沸石、金属氧化物粉, 诸如氧化铝, 氧化钛、氧化铁或氧化锌粉及其混合物, 硫酸钡, 磷酸钙, 石膏, 氮化硅, 碳化硅, 氮化硼, 玻璃粉和粉状塑性物; 也可用增强性填料, 例如具有BET 表面积大小 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的填料, 诸如热解制备的硅石, 沉淀硅石, 炭黑, 诸如炉炭黑和乙炔炭黑以及具有大BET 表面积的氧化硅-铝混合物, 纤维填料, 诸如石棉, 和塑性纤维。这些特定的填充剂还能提供疏水性, 例如通过用有机硅烷或有机硅氧烷处理, 或通过将其羟基酯化成烷氧基, 可提供其疏水性。

若使用填充剂 (E), 其用量以每100 重量份的含可缩合基团的有机聚硅氧烷 (A) 计, 优选为0.1 - 200 重量份, 特别是0.5 - 100 重量份。所用的填充剂 (E) 的用量可在一个宽范围内变动, 尤其取决于该分散液的特殊应用。

此外, 本发明的有机聚硅氧烷的水分散也可含有添加剂 (F), 这些添加剂优选是选自由粘附促进剂, 增强塑剂, 泡沫抑制剂, 触变剂和分散剂, 颜料, 油溶剂染料, 杀菌剂, 香料以及对该分散液呈惰性的有机溶剂组成的一组。

加入粘附促进剂可改善从本发明新颖的水分散液除去溶剂之后所得到的弹性体产品对于本分散液所施于的基质体的粘附性, 这类附促进剂的实例为: 含氨基官能团的硅烷, 例如N - (2 - 氨基乙基) - 3 - 氨基丙基三烷氧基硅烷, 其中的烷氧基是甲氧基, 乙氧基, 正 - 丙氧基或异丙氧基。

增塑剂的实例是二甲基聚硅氧烷, 其端基被三甲基硅氧基所封闭, 其在室温下是液体, 其粘度至少为 $10 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 。

对分散液呈惰性的有机溶剂的实例是烃类, 例如各种沸程的石油醚, 正戊烷, 正 - 己烷, 各种己烷异构体的混合物, 甲苯和二甲苯。

触变剂的实例是羧甲基纤维素和聚乙烯醇。

分散剂的实例是聚丙烯酸盐和聚磷酸酯。

所述之触变剂及分散剂在某些情况下也具有乳化性, 因而它们也可用作乳化

剂。

上述每一组物质均可作为本发明之水分散液的一个组分，在每种具体实用中，可使用每组中的一种物质，也可以是至少两种不同的物质的混合物。

本发明之有机聚硅氧烷水分散液的pH值优选在5 - 13 范围内，特别是6 - 11 。

本发明的有机聚硅氧烷水分散液的固含量可高达96%（重）。当然固含量也可以较低。即使本发明之硅化合物的水分散液中不含填充剂，高于90%（重）的固体量也可达到。本文中的固含量是指所有的分散液组分在分散液的全部重量（除水和如果使用的话还有有机溶剂）中所占的重量百分数。

本发明之有机聚硅氧烷水分散液根据其应用可以是粘稠的，也可以是流动的。

本发明的有机硅氧烷分散液优选是由组分（A）、（B）、（C）、（D）、水，若需要的话还有（E）和（F）制备的。

特别优选的是本发明之有机硅氧烷分散液是由组分（A）、（B）、（C）、（D）和水，以及若需要时加入（E）制备的。

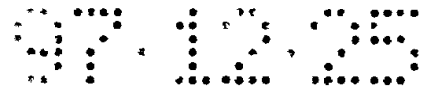
原则上，可用任何迄今已知的方法制备本发明的水分散液。

由本发明的有机聚硅氧烷水分散液的组成，可以找到一种大大简化因而也是经济的制备方案及工艺（工艺1），该工艺包括将除填充剂（E）外的所有该分散液的组分混合在一起，将其分散，然后若需要的话，可立即加入填充剂（E）。

按照另一种工序（工艺2），将除组分（C）和填充剂（E）外的其他所有分散液组分相互混合并加以分散，然后加入组分（C），以及若需要的话，也加入组分（E）。

根据本发明，分散液优选用工艺2的方法制备。

乳化或分散操作可在一般适合于制备乳液或分散液的常规设备中进行，例如可用P. Willems教授的商品名为“Ultra-Turrax”的高速定子-转子搅拌器。在本文中也给出了参考文献：Urban & Schwarzenberg, Muenich, Berlin, 第3版之Ullman



n ' s 工业化学百科全书, 第一卷第7 2 0 页。

本发明之分散液当然也可用别的方法制备。但是, 已经发明制备程序是至关重要的, 不是所有的制备程序都能得到在除去水之后生成弹性体的分散液。

本发明之工艺的优点是: 简单易行, 并可制备固含量非常高的水分散液。在多数应用场合中都希望硬化时其收缩率小或者不显著, 而作到这一点的前提是固含量高。

本发明之工艺的另一好处是, 有机聚硅氧烷水分散液的单个组分无需予处理即可直接应用, 尤其是, 以往工艺中常常需要在乳化前先将聚有机硅氧烷组分缩合或聚合, 但本发明则无需此操作。

本发明之工艺还有一个好处是, 该水分散液可在单一操作中制备, 而不需在制备中等待其老化, 而老化过程将使制备工艺复杂化并耗费时间。

本发明的工艺可以是间歇操作, 也可以连续操作。

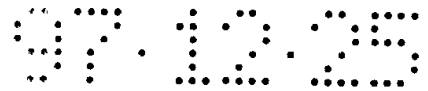
本发明之水分散液的优点是它不含过渡金属有机化合物和Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ主族金属有机化合物, 其结果是, 除其他优点外, 该分散液的贮存安定性很高。

本发明之水分散液在室温、常压无空气存在下贮存是很稳定的, 至少可贮存三年。换句话说, 当将未硬化的分散液在特定的条件下贮放相当长的时间(至少三年), 无论是未硬化的分散液的性质, 或是在除去水后所产生的弹性体的性质都不会改变, 或只发生不重要的改变。尤其是该水分散液的稠度以及从此分散液所得之弹性体的机械性能和粘附性能在未硬化的分散液在室温无空气的情况下长期贮存之后仍保持不变。

本发明之水分散液和由它所得的弹性体的另一优点是无臭味并且无毒。

本发明之水分散液再一个优点是, 除去水后所得到的之弹性体的表面绝对干燥, 不粘手。从有机聚硅氧烷树脂和丙烯酸酯的水分散液常常得到发粘性的硬化物表面, 事实上这种表面由于常常附着脏的微粒, 例如尘土, 而倾向于越来越脏。

本发明的有机聚硅氧烷水分散液在其溶剂成份(例如水和有机溶剂(若使用的话))蒸发之后可在室温下很短的时间内硬化成为弹性体。



本发明之水分散液，特别是使用聚乙烯醇制备的分散液的另一优点是它们固化成薄膜，以形成透明的弹性体。

本发明之有机聚硅氧烷水分散液可用于所有这类分散液已经应用的场合。例如可用它们作为密封化合物，油漆，涂覆系统，以及作为电绝缘或导电的排除粘性物质的增水涂覆体系，或作为这类体系的基本或添加剂。

本发明之水分散液的再一优点是它们能在许许多多的基质上形成坚固的粘附涂层，这些基质包括纸、纺织品、无机建筑材料、塑料、木材及其他物质。本文中的涂覆可通过譬如刷涂、滚涂、浸渍或喷涂等手段进行。

一个适宜的应用领域是用作密封化合物和涂覆材料。可提及的实例包括门面及建筑、玻璃窗的接口密封组合物，以及用作卫生间设备的密封剂。作为涂覆剂的实例是砖石建筑的涂层及浸染，弹性砖石建筑漆以及纺织品及纤维上的涂料。

以下给出的实施例中，除另有说明外所有的份数和百分数都是以重量计，所有的粘度数据都是在25 °C下的粘度，除另有说明外，所有的实施例都在常压下，即约1000 hpa，及室温(22 °C)下进行，或是在反应物在室温下混合后无外加温或冷却的情况下所达到的温度进行。

本文中的胺值相当于中和1克含氨基的有机硅化合物所消耗的1N盐酸的毫升数。

每个弹性体的性质的测定都是按照以下标准试验进行的。

撕裂强度	DIN 53505-85S1
断裂时的伸长	DIN 53504-85S1
模量	DIN 53504-85S1
肖氏A级硬度	DIN 53505-87
撕裂扩展强度	ASTMD624B-73

本文中用了以下的缩写：

Me：甲基

Ee：乙基

P r : 丙基

B u : 丁基

V i : 乙烯基

A c : 乙酰基

P h : 苯基

实施例1 :

将500克粘度为 $80000 \text{ mm}^2 / \text{ s}$ 的 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷, 5克 $\text{ViSi}(\text{OMe})_3$ 和5克粘度为 $4000 \text{ mm}^2 / \text{ s}$, 胺值为1.2的 α, ω -二甲氧基聚(N-2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基硅氧烷混在一起, 并再与30克75%浓度的十二烷基苯磺酸钠水溶液(可从Hilts AG公司买到, 商品名为“Marlon A375”)和75克水混合, 将该混合物在Ultra-Turrax混合器的帮助下转变成分散液。加入345克沉积白垩使其成为糊状松软、平滑、永久均匀的粘稠物, 其固含量为91%, pH值为10, 在气密条件下将其注入器皿内。如此贮存的分散液其性质可在一年多的时间内保持不变。

将如此产生的有机聚硅氧烷分散液施于聚四氟乙烯(PTFE)的表面并使水份在室温下蒸发可得到2毫米厚的薄膜。在涂施后两周对这样形成的干燥弹性薄膜的弹性体性质进行了研究, 所得数据见表1。

实施例2

重复实施例1的步骤, 但其中的5克 $\text{ViSi}(\text{OMe})_3$ 在不同批号中分别用表2中所列的有机硅化合物所代替。

表2 :

实施例	所用的有机硅化合物
2 a)	5 克 Vi Si (OEt)_3
2 b)	5 克 Me Si (OMe)_3
2 c)	5 克 Ph Si (OMe)_3
2 d)	5 克部分水解的 Si (OEt)_4 混合物, 由10 (摩尔) % 单体, 34 (摩尔) % $(\text{EtO})_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元, 38 (摩尔) % $(\text{EtO})_2\text{SiO}$ 单元及18 (摩尔) % $\text{EtOSiO}_{2/3}$ 单元构成
2 e)	5 克 $\text{H}_2\text{C}=\text{CMe}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3\text{Si(OMe)}_3$

在向上述a) - e) 各批中各加入3.45克沉积白垩后, 它们都成为糊状松软平滑的永久均匀的组合物, 这些组合物是粘稠的, 固含量约9.1%, pH值约1.0, 在气密条件下将其注入器皿中。用这种方式贮存的分散液的性质在一年多的时间内保持不变。

将如此产生的有机聚硅氧烷分散液施于聚四氟乙烯 (PTFE) 的表面上并使水份在室温下蒸发, 可得到2毫米厚的薄膜。在涂施后两周对这样生成的干燥弹性薄膜的弹性性质进行了研究, 其数据见表1。

实施例3

重复实施例1 的步骤, 但其中的30克75%浓度的十二烷基苯磺酸钠水溶液在不同的批号中分别用表3 所列的化合物或混合物所代替。

表3

实施例	所用的化合物或混合物
3a)	30克75%十二烷基苯磺酸钠水溶液与80%浓度的聚乙烯醇(10)异十三烷基醚(商品名"Arlypon IT10", "Grunau公司产品)1:1混合物".
3b)	30克80%浓度的聚乙烯醇(10)-异十三烷基醚
3c)	30克壬基酚聚乙烯醇(15)醚(Hoechst AG, 商品名为"Arkopal N-150")与壬基酚聚乙烯醇(5)醚(Hoechst AG, 商品名为"Arkopal N-50")之3:1(重)混合物.

在向上述a) - c) 各批中各加入3.45克沉积白垩后, 它们都成为糊状松软平滑的永久均匀的组合物, 这些组合物是粘稠的, 固含量约90%, pH值约1.0, 在气密条件下将其注入器皿中。用这种方式贮存的分散液的性质可在一年多的时间内保持不变。

将如此产生的有机聚硅氧烷分散液施于聚四氟乙烯(PTFE)表面上并使水份在室温下蒸发, 可得到2毫米厚的薄膜。在涂施后的2周对这样生成的干燥

弹性膜的弹性体性质进行了研究，其数据见表1。

实施例4

将下列物质混合在一起：200克粘度为 $80,000\text{mm}^2/\text{s}$ 的 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷，5克 $\text{ViSi}(\text{OMe})_3$ ，10克粘度为 $1000\text{mm}^2/\text{s}$ 、胺值为0.3的含3-2(2-氨基乙基氨基)官能团的丙基聚二甲基硅氧烷(瓦克化学公司，商品名为“Finish WR1300”)，2克粘度为 $4000\text{mm}^2/\text{s}$ 、胺值为1.2的 α, ω -二甲氧基聚(N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基硅氧烷，20克水及50克10%浓度的分子量为 $85000\text{g}/\text{摩尔}$ ，水解值为2.40的聚乙烯醇水溶液(瓦克化学公司，商品名为：Ployviol w30/240)。在混合器Ultra-Twrrax的帮助下将此混合物转变成分散液，得到一个白色糊状松软平滑的、永久均匀的粘稠物，其固含量84%，pH值7.5，将其在气密条件下注入器皿中。如此贮存的分散液的性质在一年多的时间内保持不变。其硬化产物是透明的。

将如此产生的有机聚硅氧烷分散液施于聚四氟乙烯(PTFE)表面并使水份在室温下蒸发，可得到2毫米厚的薄膜。在涂施后两周对这样形成的干燥弹性膜的弹性体性质进行了研究，所得数据见表1。

实施例5

重复实施例1的步骤，但其中的5克 α, ω -二甲氧基聚N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基硅氧烷在不同的批号中分别用表4中列出的含碱性氮的有机硅化合物所代替。

表4

实施例	所用的含碱性氮的有机硅化合物
5a)	5克50%浓度的N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基硅烷醇钾盐的水溶液(按原引述之德国发明专利P4340400,6的步骤制备的)
5b)	5克N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基二甲氧基硅烷(瓦克化学公司,商品名为"Silan GF95")
5c)	5克N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(瓦克化学公司,商品名为"Silan GF91")
5d)	15克端基为三甲基硅氧基的硅油,该硅油含二甲基硅氧基及氨基丙基甲基硅氧基单元,粘度为30mm ² /s,胺值为2.5

在向上述a) - d) 各批中各加入3.45克沉积白垩后, 它们都成为白色糊状平滑松软的、永久均匀的粘稠组合物, 固含量为9.1%, pH值约1.0, 在气密条件下将其注入器皿中。用这种方式贮存的每一种分散液的性质均在一年多时间内保持不变。

将如此产生的有机聚硅氧烷分散液施于聚四氟乙烯(PTFE)表面上, 并使水份在室温下蒸发, 可得到2毫米厚的薄膜。在涂施后两周对这样生成的干燥弹性膜的弹性体性质进行了研究, 其数据见表1。

对比实施例1

重复实施例1 中的步骤，但其中的5 克 α ， ω -二甲氧基聚N - (2 - 氨基基) - 3 - 氨基甲基硅氧烷在各批号中被表5 所列的各碱性化合物所代替。

表5

对比实施例	所用的碱性化合物
CE1a)	5克2-氨基-2-甲基丙醇
CE1b)	5克2-氨基乙醇
CE1c)	5克乙撑二胺
CE1d)	5克己胺
CE1e)	5克50%浓度的KOH水溶液
CE1f)	5克碳酸胍

向上述CE 1 a) - CE 1 f) 各批中各加入3 4 5 克沉积白垩后，它们都成为糊状松软的均匀粘稠物，固含量9 1 %，p H 值大约1 0，在气密条件下注入器皿中。

对比实施例CE 1 a，CE 1 d，CE 1 e 和CE 1 f 的分散液在器皿中三天之内就变成刚性体，即这些分散液变成了非均匀的，可破裂，并在器具中形成了不希望的弹性组分。这些分散液是无用的，因而不可能再生成这些组合物的薄膜来进行机械测试。

将CE 1 b 及CE 1 c 的有机聚硅氧烷分散液施于聚四氟乙烯 (P T F E) 表面，并使水份在室温下蒸发，可得到2 毫米厚的薄膜。即使在一个多月后，也不能形成适合于测量的弹性膜。

实施例6

重复实施例1 的步骤，但用8 0 0 克白垩代替其中的3 4 5 克白垩，所得的糊状均匀粘稠物的p H 值为1 0 ， 固含量为9 5 . 6 %。

将生成的有机聚硅氧烷分散液施于聚四氟乙烯 (P T F E) 表面上并使水份在室温下蒸发，得到了2 毫米厚的薄膜。在涂施后两周对这样生成的干燥弹性膜的弹性体性质进行了研究，其结果见表1 。

表1

试验	撕裂强度 N/mm ²	断裂伸长 (%)	模量 (N/mm ²)	肖氏A 硬度	撕裂延展 强度 N/mm
1	0.4	930	0.1	11	3.4
2a)	0.4	1240	0.1	9	3.5
2b)	0.2	320	0.1	5	1.2
2c)	0.5	1570	0.1	6	2.7
2d)	0.5	990	0.1	6	3.8
2e)	0.4	1090	0.1	6	3.6
3a)	0.5	710	0.2	14	4.0
3b)	0.7	530	0.2	17	4.3
3c)	0.6	470	0.2	12	3.5
4	0.5	320	0.3	15	3.9
5a)	0.5	1290	0.1	12	2.7
5b)	0.5	930	0.2	12	3.3
5c)	0.4	790	0.1	8	3.0
5d)	0.3	810	0.1	7	2.9
CE1a)	在器皿中失去弹性				
CE1b)	不硬化				
CE1c)	不硬化				
CE1d)	在器皿中失去弹性				
CE1e)	在器皿中失去弹性				
6	0.6	370	0.4	23	5.3

1) 在100%延伸情况下的抗拉强度