

ČESKÁ
REPUBLIKA

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

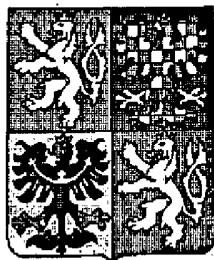
(21) 3018-89.F

(13) A3

(51) C 08 G 77/06

(19)

(12)



(22) 19.05.89

(40) 13.1.93

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(71) Lučební závody s.p. Kolín, Kolín, CS;

(72) Urban Miroslav ing., Český Brod; CS;
Skálová Tadjána, Kolín, CS;

(54) Způsob výroby vodných emulzí
vysokomolekulárních polyorganosiloxanů

(57) Výroba neutrální vodné emulze vysokomolekulárního polydimethylsiloxanu spočívá v tom, že do vodné fáze pro přípravu emulze je přidána před emulgací hydroxyethylcelulóza v množství 0,05 až 0,5 % hmot. vztaženo na celou emulzi a pre-emulze je homogenisována jedním až čtyřmi průchody vysokotlakým homogenisátorem za tlaku 10 až 50 MPa.

Emulze polydimetylsiloxanů jsou účinné prostředky užívané jako separační emulze, odpěňovače, latexy, přísady do leštících past, přípravky pro nelepivé nánosy na papír a změkčovací a zušlechťovací přísady do textilních úprav.

Účinnou látkou je polydimethylsiloxan o molekulové hmotnosti 30 000 - 300 000 obsahující případně rozličné modifikující skupiny. Způsob přípravy a složení jsou výhradně předmětem patentové literatury.

Vodné emulze polydimetylsiloxanů (dále jen PDMS) o nízké molekulové hmotnosti 1000 - 60 000 se připravují běžnými methodami přímou emulgací a jsou dostatečně známy. Vodné emulze PDMS kapalin o viskozitě vyšší než 15 000 mPas (mol. hmotnost cca 65 000) je technicky velice obtížné až nemožné připravit aniž by byla neúnosně zvýšena koncentrace emulgátorů. Vodné emulze PDMS o viskozitě vyšší než 15 000 mPas je možné výhodně připravit emulzní polymerací z výchozích lineárních oligomerů obecného vzorce $\text{HO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\frac{1}{n}\text{H}$, kde $n=3$ až 100 nebo cyklických oligomerů obecného vzorce $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_m$, kde $m=3-10$ nebo jejich směsi o koncentraci 1 - 60% hmot. ve vodné fázi za přítomnosti anionaktivních emulgátorů typu kyseliny dodecylbenzensulfonové či jejich alkalických solí, neionogenní emulgátory typu alkylarylpolyglykolétheru či kationaktivní emulgátory typu trialkylarylamoniumhalogenidu (US patent č. 3,294,725, US patent č. 2,891,920, NSR patent DBP 1 037 707). Katalyzátory polymerace jsou buď silné kyseliny např. HCl, H₂SO₄ nebo silné hydroxidy např. NaOH, KOH, NH₄OH eventuelně N(CH₃)₄OH. Molekulová hmotnost polymeru dosahuje až 300 000 v závislosti na době polymerace a teplotě. Emulze jsou stabilní a neoddělují se ani dlouhodobým stáním. Při pokusu o neutralisaci přídatkem kyseliny např. HCl (v případě alkalického katalyzátoru) nebo přídatkem alkálie např. KOH (v případě kyselého katalyzátoru) dochází však k postupné separaci emulzí, což brání praktické aplikaci. Ani pokus dodatečně emulzi stabilizovat známými stabilizátory nevede k úspěchu.

Uvedený nedostatek odstraňuje způsob přípravy neutrální (pH = 6,5 - 7,5) vodné emulze vysokomolekulárního polydimethylsiloxanu, jehož molekulová hmotnost je 30 000 - 300 000, emulzní polymerací lineárních organosiloxanů obecného vzorce $\text{HO/Si(CH}_3)_2\text{O/}_n\text{H}$ nebo cyklických organosiloxanů obecného vzorce $\text{/Si(CH}_3)_2\text{O/}_n$ (v obou případech n je rovno nebo větší než 3) nebo směsi lineárních a cyklických organosiloxanů, jejichž koncentrace ve vodné fázi činí 15 - 60% hmotnostních, za přítomnosti katalyzátoru polymerace - silných alkalických hydroxidů nebo silných kyselin, v množství 100 - 10 000 atomů Si na jeden ekvivalent kyseliny či hydroxidu a emulgátorů, jejichž koncentrace činí 0,5 - 10% hmot., jehož podstata spočívá v tom, že do vodné fáze pro přípravu emulze je přidán před emulgací vodný roztok hydroxyethylcelulozy (jejíž 2% vodný roztok má viskozitu 150 - 400 mPa.s) v množství 0,05 - 0,5% hmotnostních, vztaženo na celou emulzi a dále je reakční směs homogenizována jedním až čtyřmi průchody vysokotlakým homogenizátorem při tlaku 10 - 50 MPa a po proběhlé polymeraci stáním zneutralizována vodným roztokem kyseliny s výhodou HCl, H_2SO_4 , CH_3COOH nebo hydroxidu s výhodou KOH, NaOH, NH_4OH na pH = 6,5 - 7,5.

Kombinací přídavku hydroxyethylcelulozy a průchodem vysokotlakým homogenizátorem se docílí malé výchozí velikosti částic. To zajišťuje dostatečnou velikost mezifázového styku a dostatečnou rychlost polymerace.

Polymerace pak probíhá při stání emulze. Rychlost polymerace, konverze a dosažená molekulová hmotnost je závislá na teplotě, koncentraci a typu katalyzátoru a koncentraci terminačního činidla v polymerující fázi. Pokud je polymerace prováděna bez terminačního činidla a jeho funkci zastává voda ve vodné fázi je molekulová hmotnost v rovnovážném stavu dána rovněž teplotou, protože koncentrace vody v polymerující fázi je určena difuzí jež je dána teplotou. Proto při nižší teplotě polymerace je výsledná molekulová hmotnost vyšší a naopak při vyšší teplotě molekulová hmotnost nižší.

Druh katalyzátoru významně ovlivňuje rychlost polymerace.

Polymeraci lze provést při kombinaci katalyticky neúčinných emulgátorů a silné anorganické kyseliny či zásady, ale nejvyšší rychlosti polymerace se dosáhne je-li katalyzátor sám povrchově aktivní, například v případě kyseliny dodecylbenzensulfonové nebo lauryldimetylbenzylamonium hydroxidu.

Rychlost polymerace, konverze a molekulová hmotnost polymeru není ovlivněna mícháním při polymeraci.

Příklad 1

Do směsi 73,95 hmot. dílů vody, 1,0 hmot. dílů kyseliny dodecylbenzensulfonové a 0,05 hmot. dílů hydroxyethylcelulozy jejíž molekulová hmotnost je taková, že její 2 % ní vodný roztok má viskozitu 150 - 400 mPas/20°C, bylo za míchání přidáno 35,0 hmot. dílů cyklických dimethylsiloxanů. Vzniklá emulze byla homogenizována na vysokotlakém homogenizátoru při tlaku 20 MPa. Po 24 hodinách stání při 20°C byla emulze zneutralizována 3,5 hmot. díly 10 %ního roztoku hydroxidu sodného. Viskozimetricky byla stanovena střední molekulová hmotnost polymeru 200 000.

Příklad 2

Do směsi 63,40 hmot. dílů vody, 1,50 hmot. dílů kyseliny dodecylbenzensulfonové a 0,10 hmot. dílů hydroxyethylcelulozy dle př. 1 bylo za míchání přidáno 34,94 hmot. dílů cyklických dimethylsiloxanů a 0,06 hmot. dílů dekamethyltetrasiloxanu a směs byla homogenizována na vysokotlakém homogenizátoru při tlaku 20 MPa. Po sedmi dnech stání při teplotě 20°C byla emulze zneutralizována 5,3 hmot. díly 10 %ního roztoku hydroxidu sodného na pH = 7. Viskozimetricky byla stanovena střední molekulová hmotnost polymeru 150 000.

Příklad 3.

Do směsi připravené smísením 48,4 hmot. dílů vody, 0,1 hmot. dílů hydroxyethylcelulozy dle příkladu 1 a 1,5 hmot. dílů kyseliny dodecylbenzensulfonové bylo za míchání

přidáno 50,0 hmot. dílů směsi složené ze 75 % α, ω -polydimethylsiloxandiolů a 25% cyklických dimethylsiloxanů. Emulze byla homogenisována na vysokotlakém homogenisátoru při tlaku 20 MPa. Po 24 hodinách stání při teplotě 20°C byla emulze zneutralizována 7,5 hmot. díly 5 %ního roztoku hydroxidu draselného. Viskozimetricky byla stanovena střední molekulová hmotnost polymeru 230 000.

Příklad 4

Do směsi 42,65 hmot. dílů vody, 2,0 hmot. dílů kyseliny dodecylbenzensulfonové a 0,05 hmot. dílů hydroxyethylcelulose podle příkladu 1 byla za míchání přidána směs 51,4 hmot. dílů α, ω -polydimethylsiloxandiolů a 3,9 hmot. dílů methyltriethoxysilanu. Emulze byla homogenisována na vysokotlakém homogenizátoru při tlaku 40 MPa. Po 50 hodinách stání při teplotě 20°C byla provedena neutralisace 5 hmot. díly 10%ního roztoku hydroxidu draselného. Po vysušení (~~5-hmot.-díly-10%ního-roz-~~
~~teku-hydroxidu-draselného~~) (2 hodiny při 120°C) byl získán pružný nelepivý film.

Příklad 5

Byla připravena vodná fáze z 42,85 hmot. dílů vody, 0,25 hmot. dílů hydroxyethylcelulose podle příkladu 1, 0,9 hmot. dílů hydroxidu draselného, 4,0 hmot. dílů nonylfenolpolyglykoetheru, obsahujícího v 1 molu průměrně 5,7 molů ethylénoxidu a 2,0 hmot. dílů lauryldimethylbenzylamonium chloridu. Za míchání bylo do vodné fáze přidáno 50,0 hmot. dílů směsi složené ze 70% α, ω -polydimethylsiloxandiolů a 30% cyklických dimethylsiloxanů a emulze byla homogenisována na vysokotlakém homogenizátoru při tlaku 40 MPa. Polymerizace probíhala během pěti dnů při teplotě 20°C a byla ukončena zneutralizováním 3,6 hmot. díly 16 %ní kyseliny chlorovodíkové. Viskozimetricky byla stanovena střední molekulová hmotnost polymeru 100 000.

Příklad 6

Byla připravena vodná fáze ze 43,75 hmot. dílů vody, 0,25 hmot. dílů hydroxyethylcelulose podle příkladu 1,

2,0 hmot. dílu lauryldimethylbenzylamonium hydroxidu a 4,0 hmot. dílu nonylfenolpolyglykolétheru, obsahujícího v 1 molu průměrně 5,7 molů ethylenoxidu. Za míchání bylo do vodné fáze přidáno 50,0 hmot. dílu směsi složené ze 70% α,ω -polydimethylsiloxandiolů a 30% cyklických dimethylsiloxanů a emulze byla homogenizována na vysokotlakém homogenizačním zařízení při tlaku 40 MPa. Polymerace probíhala pět dnů při teplotě 20°C a byla ukončena neutralizací 1,5 hmot. díly 16 %ního vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Viskozi-
metricky byla stanovena střední molekulová hmotnost polymeru 100 000,

P A T E N T O V E N Ā R O K Y

Způsob přípravy neutrální vodné emulze vysokomolekulárního polydimethylsiloxanu o pH 6,5 až 7,5, jehož molekulová hmotnost je 30 000 - 300 000, emulzní polymerací lineárních organosiloxanů obecného vzorce $\text{HO/Si(CH}_3)_2\text{O/}_n\text{H}$ nebo cyklických organosiloxanů obecného vzorce $[\text{Si(CH}_3)_2\text{O/}_n]$, v obou případech n je rovno nebo větší než 3 nebo směs lineárních a cyklických organosiloxanů, jejichž koncentrace ve vodné fázi činí 15 až 60% hmotnostních, za přítomnosti katalyzátorů polymerace silných alkalických hydroxidů nebo silných kyselin, v množství 100 - 10 000 atomů Si na jeden ekvivalent kyseliny či hydroxidu a emulgátorů, jejichž koncentrace činí 0,5 - 10 % hmot., v y z n a č e n ý t í m, že do vodné fáze pro přípravu emulze je přidán před emulgací vodný roztok hydroxyethylcelulozy, jejíž 2% vodný roztok má viskozitu 150 - 400 mPas, v množství 0,05 - 0,5 % hmotnostních, vztaženo na celou emulzi a dále je reakční směs homogenisována jedním až čtyřmi průchody vysokotlakým homogenisátorem při tlaku 10 - 50 MPa a po proběhlé polymeraci stáním zneutralizována vodným roztokem kyseliny s výhodou HCl, H_2SO_4 , CH_3COOH nebo hydroxidu s výhodou KOH, NaOH, NH_4OH na pH 6,5 až 7,5.

LACHEMA, státní podnik, BRNO
LUČEBNÍ ZÁVODY



výrobní podnik

280 24 K O L Í N

VTEI - Patentové středisko

V plné moci

Lachema st. podnik Brno

Lučební závody v.. Kolín

ing. Eva Křížková *Eva Křížková*

