

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 463 164

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 17281**

(54) Emulsion de silicium donnant un produit élastomère et procédé pour sa préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 L 83/04; C 08 J 3/02; C 08 K 3/34, 5/57
// C 09 D 3/82.

(22) Date de dépôt..... 5 août 1980.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 6 août 1979, n° 64.152.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 20-2-1981.

(71) Déposant : Société dite : DOW CORNING CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : John Carlton Saam.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

L'invention concerne une émulsion aqueuse de silicone donnant un produit élastomère ainsi qu'un procédé de préparation de ces émulsions.

On connaît depuis de longues années des émulsions d'organopolysiloxanes et elles ont été suggérées pour le dépôt de revêtements de silicone, aussi bien plastiques qu'élastomères. Ces systèmes de revêtement en émulsion sont spécialement désirables à cause de l'absence de solvant organique, ce qui diminue la toxicité, la pollution et le risque d'incendie. Toutefois, l'utilisation industrielle de systèmes de revêtement formés d'émulsions de silicone est retardée par des problèmes concernant par exemple la stabilité de l'émulsion et la stabilité du système vulcanisant.

Le brevet des E.U.A. n° 3 294 725 décrit la préparation d'un système de revêtement formé d'une émulsion de silicone, en utilisant un copolymère d'unités diorganosiloxane et d'unités monoorganosiloxane. On prépare le copolymère par polymérisation anionique en émulsion avec un catalyseur formé d'un acide sulfonique tensioactif. Le brevet cité indique que le copolymère contenant des groupes fonctionnels silanol latéraux et terminaux ne semble pas se gélifier dans l'émulsion mais que, lorsqu'on le retire de l'émulsion, le copolymère se gélifie en donnant un caoutchouc réticulé au chauffage. Il est dit que l'on peut ajouter des charges à l'émulsion pour améliorer la résistance mécanique du caoutchouc obtenu à partir de celle-ci. Pour donner le maximum de stabilité à l'émulsion selon le brevet cité, il est désirable de neutraliser le catalyseur acide à pH 7 environ au moyen d'une base. Il est dit que l'émulsion est très stable.

Le brevet des E.U.A. n° 3 355 406 décrit une autre possibilité d'obtenir un système de revêtement formé d'émulsion de silicone en utilisant un polydialkylsiloxane essentiellement linéaire bloqué terminalement par des groupes hydroxyle. On combine une émulsion du polydialkylsiloxane à un silsesquioxane sous la forme

d'une suspension colloïdale ou d'un gel, et à un agent de réticulation tel que le méthyltriméthoxysilane. Lorsqu'on ajoute un catalyseur de condensation tel que le dilaurate de dibutylétain, l'émulsion forme un feuil 5 de caoutchouc de silicone lorsqu'on évapore l'eau à la température ambiante. Le brevet cité suggère aussi que l'on pourrait utiliser un catalyseur du type peroxyde au lieu du catalyseur de condensation pour obtenir une émulsion qui, lorsqu'on élimine l'eau, dépose un feuil 10 de silicone que l'on peut alors vulcaniser en un caoutchouc par chauffage. Ce brevet suggère aussi que, sans catalyseur, on pourrait convertir un feuil déposé en un caoutchouc par irradiation. Il décrit des émulsions neutres, à l'exception d'un exemple où l'émulsion est 15 acide. Dans la présente invention, une émulsion neutre n'est pas stable au stockage et ne se vulcanise pas en un élastomère après stockage.

Le brevet des E.U.A. n° 3 706 695 décrit un système d'émulsion de silicone similaire à celui du brevet précédent si ce n'est que l'on utilise du noir de carbone pour le renforcement au lieu du silsesquioxane. L'utilisation du noir de carbone rend aussi le caoutchouc conducteur de l'électricité. Le dernier brevet cité indique en outre que l'émulsion contenant à la fois le catalyseur organométallique de condensation et le mono-alkyltrialcoxysilane comme agent de réticulation se vulcanise en un caoutchouc de silicone utile jusqu'à un temps de stockage de deux semaines ou davantage, mais qu'au bout d'un stockage plus prolongé, il ne se vulcane 25 pas de façon satisfaisante. On pourrait régénérer l'aptitude à la vulcanisation en ajoutant un supplément de catalyseur et d'agent de réticulation mais, aux fins du stockage, il est recommandé que l'émulsion soit contenue dans deux ou plusieurs emballages.

35 Le brevet canadien n° 862 183 décrit une émulsion de silicone servant à traiter les fibres de verre. L'émulsion est similaire à celle des brevets des E.U.A.

n° 3 355 406 et 3 706 695 précités mais ne contient pas de charge renforçante. Elle est constituée essentiellement d'une émulsion de polydiméthylsiloxane bloqué par des groupes hydroxyle, d'un silane réticulant tel qu'un alkyltrialcoxysilane ou un orthosilicate d'alkyle, et d'un catalyseur de condensation du type siloxane. On doit chauffer l'émulsion pour la vulcaniser sur les fibres de verre. Le dernier brevet cité indique qu'il est préférable de maintenir le catalyseur de condensation séparé du reste de l'émulsion en utilisant un système à deux bains pour traiter les fibres de verre. Ce dernier brevet, de même que le brevet des E.U.A. n° 3 355 406, décrit seulement des émulsions neutres ou acides.

Le brevet des E.U.A. n° 3 624 017 décrit un système d'émulsion de silicone qui durcit rapidement sur des subjectiles à température élevée en donnant un revêtement antiadhérent. Dans ce dernier brevet, on utilise un copolymère obtenu par polymérisation en émulsion anionique, similaire à celui qui est utilisé dans le brevet des E.U.A. n° 3 294 725 précité (c'est-à-dire contenant à la fois des unités diorganosiloxane et monoorganosiloxane), si ce n'est que le rapport des unités monoorganosiloxane/diorganosiloxane est plus grand. En outre, on inclut un catalyseur de durcissement organométallique tel que le dilaurate de dibutylétain pour assurer le durcissement rapide du copolymère sur le subjectile.

Le brevet sud-africain n° 79/0095 décrit aussi un système d'émulsion de silicone. Ce système utilise un polydiorganosiloxane hydroxylé stabilisé anioniquement, mélangé à une silice colloïdale, le pH étant réglé entre 9 et 11,5. L'émulsion de silicone obtenue ne donne pas un produit élastomère vulcanisé lorsqu'on laisse évaporer l'eau dans les conditions ambiantes immédiatement après avoir préparé l'émulsion. Par contre, si l'on fait vieillir cette émulsion de silicone à la température ambiante pendant une période prolongée, par exemple 5 mois, elle donne effectivement des produits élastomères

vulcanisés lorsqu'on élimine l'eau. Il est dit en outre que l'on peut ramener à 1 à 3 jours la durée de stockage ainsi nécessaire si l'on ajoute à l'émulsion un dicarboxylate de diorganoétain. La présence de silice colloïdale 5 est nécessaire à une vulcanisation utile, avec ou sans le dicarboxylate de diorganoétain.

Il est vrai que ce dernier système donne d'excellents revêtements élastomères convenant à un certain nombre d'applications, mais il exige la présence de silice colloïdale, relativement coûteuse. L'un des buts 10 de l'invention est de fournir un système d'émulsion de silicone qui dépose un produit élastomère lorsqu'on élimine l'eau dans les conditions ambiantes, sans utilisation de silice colloïdale. L'invention a aussi pour but 15 de fournir un système d'émulsion de silicone dans lequel l'émulsion et le système vulcanisant sont stables au stockage prolongé dans un seul emballage. Ces buts ainsi que d'autres buts de l'invention apparaîtront à l'homme de l'art à l'étude de la description ci-après.

20 L'invention a pour objet une émulsion aqueuse de silicone donnant un produit élastomère lorsqu'on élimine l'eau dans les conditions ambiantes, caractérisée en ce qu'elle comprend une phase aqueuse continue et une phase silicone dispersée stabilisée anioniquement 25 et exempte de silice colloïdale, la phase silicone comprenant un copolymère greffé d'un silicate soluble dans l'eau et d'un polydiorganosiloxane bloqué terminalement par des groupes hydroxyle, l'émulsion de silicone ayant un pH de 8,5 à 12 inclusivement. En outre, l'invention 30 a pour objet un procédé de préparation d'une telle émulsion, caractérisé par les étapes suivantes : (A) ajouter un silicate soluble dans l'eau à une émulsion aqueuse stabilisée anioniquement de polydiorganosiloxane bloqué terminalement par des groupes hydroxyle, (B) régler le 35 pH de l'émulsion entre 8,5 et 12 inclusivement, et (C) faire vieillir l'émulsion à un pH de 8,5 à 12 pendant un laps de temps tel qu'il se forme un produit élastomère

lorsqu'on élimine l'eau dans les conditions ambiantes.

Les compositions de l'invention sont formées, dans certaines conditions, par l'interaction de polydiorganosiloxanes bloqués par des groupes hydroxyle et de silicates de métaux alcalins. Les produits de cette interaction sont des copolymères greffés stabilisés anioniquement dans des émulsions aqueuses à un pH de 8,5 à 12. La structure exacte des particules de copolymère greffé dans l'émulsion n'est pas connue mais il semble s'agir de gels réticulés car lorsqu'on retire rapidement le copolymère de l'émulsion par congélation ou précipitation, le polymère obtenu comporte une proportion élevée de gel ou fraction insoluble.

Ces émulsions de silicone ont une utilité remarquable parce qu'elles peuvent former des produits élastomères par élimination de l'eau dans les conditions ambiantes. Par exemple, lorsqu'on étale l'émulsion de silicone pour former un revêtement, l'eau s'évapore en laissant un caoutchouc de silicone vulcanisé continu qui ne se redisperse pas et ne se dissout pas notablement dans l'eau ou dans les solvants organiques qui dissolvent communément les silicones.

Les polydiorganosiloxanes bloqués terminalement par des groupes hydroxyle et utiles dans l'invention sont ceux que l'on peut émulsifier et qui communiquent des propriétés élastomères au produit obtenu. Il est entendu que l'on appelle "polydiorganosiloxane bloqué terminalement par des groupes hydroxyle" un polymère essentiellement linéaire formé d'unités récurrentes diorganosiloxane ne contenant au plus qu'une petite quantité d'unités monoorganosiloxane comme impuretés. Le polymère en question contient donc essentiellement deux radicaux hydroxyle attachés au silicium par molécule. Pour communiquer des propriétés élastomères au produit obtenu une fois qu'on a éliminé l'eau de l'émulsion, il faut que le polysiloxane ait un poids moléculaire moyen en poids (M_w) d'au moins 5000. Les polysiloxanes

ayant un bas M_w ne donnent pas de produits élastomères résistants mais sont utiles dans certaines applications de revêtement. La résistance à la traction et l'allongement à la rupture s'améliorent à mesure que le poids moléculaire augmente et on obtient des résistances à la traction et des allongements raisonnables au-dessus d'un M_w de 30 000, les meilleures résistances à la traction et les meilleurs allongements étant obtenus pour des M_w au-dessus de 50 000. Le M_w maximal est celui qui permet 10 l'émulsification et qui donne des propriétés élastomères au produit obtenu une fois qu'on a éliminé l'eau de l'émulsion. On estime que des M_w atteignant environ 1 000 000 sont utilisables pour l'invention. Le M_w préféré du polydiorganosiloxane bloqué par des groupes hydroxyle est de 200 000 à 700 000.

Les radicaux organiques du polydiorganosiloxane bloqué par des groupes hydroxyle peuvent être des radicaux hydrocarbonés monovalents contenant chacun moins de 7 atomes de carbone et des radicaux 2-(perfluoroalkyl)-éthyle contenant chacun moins de 7 atomes de carbone. Des exemples de radicaux hydrocarbonés monovalents sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, pentyle, hexyle, vinyle, cyclohexyle et phényle et des exemples de radicaux 2-(perfluoroalkyl)-éthyle sont les radicaux 3,3,3-trifluoropropyle et 2-(perfluorobutyl)-éthyle. Les polydiorganosiloxanes bloqués par des groupes hydroxyle contiennent de préférence des radicaux organiques dont au moins 50% sont des radicaux méthyle. Les polydiorganosiloxanes préférés sont les polydiméthylsiloxanes bloqués par des groupes hydroxyle.

Dans la préparation des émulsions de silicium de l'invention, on utilise le polydiorganosiloxane sous forme d'émulsion aqueuse stabilisée anioniquement. Aux fins de l'invention "stabilisée anioniquement" signifie que le polydiorganosiloxane est stabilisé en émulsion par un agent tensio-actif anionique. Des émulsions aqueuses stabilisées anioniquement qui sont particulièrement

préférées sont celles que l'on prépare par le procédé de polymérisation en émulsion anionique décrit par le brevet des E.U.A. n° 3 294 725 précité qui décrit les procédés de polymérisation et l'émulsion stabilisée anioniquement. Un autre procédé de préparation de polydior-ganosiloxane bloqué par des groupes hydroxyle est décrit dans le brevet des E.U.A. n° 2 891 920 qui décrit les polymères et leur procédé de préparation. Ces procédés, ainsi que d'autres, sont connus.

Le silicate de métal alcalin est un ingrédient nécessaire à la préparation des émulsions de l'invention. Les silicates de métaux alcalins qui conviennent aux émulsions de l'invention sont des silicates solubles dans l'eau. On utilise de préférence le silicate de métal alcalin sous forme de solution aqueuse. On peut utiliser des solutions aqueuses de silicates de tous les métaux alcalins, par exemple de silicates de lithium, de sodium, de potassium, de rubidium et de césium.

Les solutions aqueuses de silicate de sodium ou de potassium sont bien connues et se trouvent dans le commerce. Les solutions ne contiennent généralement aucune quantité notable de particules discrètes de silice amorphe et on les appelle communément verre soluble. Le rapport en poids SiO_2 /oxyde de métal alcalin dans les solutions aqueuses de silicates de métaux alcalins n'est pas critique et peut varier dans la gamme usuelle, c'est-à-dire entre environ 1,5:1 et 3,5:1 pour les silicates de sodium et entre 2,1:1 et 2,5:1 pour les silicates de potassium. Ces solutions aqueuses de silicate de métal alcalin sont particulièrement utiles dans la préparation des émulsions de l'invention parce que l'addition de la solution de silicate porte souvent le pH de l'émulsion dans la gamme voulue, de 8,5 à 12, de sorte qu'on n'a pas besoin d'ingrédients supplémentaires pour ajuster le pH de l'émulsion. Bien entendu, on peut aussi utiliser dans l'invention d'autres solutions aqueuses de silicate de métal alcalin, par exemple celles

que l'on prépare en hydrolysant des esters de silicium dans des solutions aqueuses d'hydroxyde de métal alcalin.

- Pour préparer les émulsions de l'invention,
- 5 on réunit la solution aqueuse de silicate de métal alcalin et le polydiorganosiloxane en une émulsion de sorte que le copolymère greffé se forme en particules dispersées. Le procédé préféré de préparation d'émulsions de silicone consiste à ajouter le silicate de métal alcalin à une émulsion aqueuse stabilisée anioniquement de polydiorganosiloxane bloqué par des groupes hydroxyle, à régler le pH de l'émulsion entre 8,5 et 12 inclusivement, puis à faire vieillir l'émulsion pendant un laps de temps tel qu'il se forme un produit élastomère lors-
- 10 15 qu'on élimine l'eau dans les conditions ambiantes. Dans ce procédé, le pH de l'émulsion contenant le silicate dissous et le polydiorganosiloxane bloqué par des groupes hydroxyle à l'état dispersé est déterminant quant à la formation des émulsions de l'invention. Il faut un pH
- 20 dans la gamme indiquée pour maintenir le silicate de métal alcalin dissous de façon qu'il se produise une copolymérisation de greffage entre le silicate dissous et le siloxane dispersé, dans une mesure suffisante pour donner les émulsions de l'invention. Si le pH est inférieur à la gamme indiquée, il se forme de l'acide silicique à partir du silicate de métal alcalin. L'acide silicique est instable et polymérise rapidement par condensation de sorte que l'émulsion peut se gélifier. Etant donné que la formation d'acide silicique est presque
- 25 complètement supprimée à un pH de 10 à 12 et que la réaction entre le silicate de métal alcalin dissous et les siloxanes dispersés se produit plus rapidement à un pH de 10 à 12, cette gamme est préférée pour les émulsions de l'invention.
- 30 35 On peut ajuster dans la gamme indiquée le pH de l'émulsion de silicone préparé comme décrit ici, par divers moyens, par exemple à l'aide d'un composé basique

ou d'un échangeur d'ions tel qu'une résine échangeuse. Le procédé préféré consiste à utiliser un composé basique tel qu'une amine organique, un hydroxyde de métal alcalin ou un mélange de ceux-ci. Les amines organiques peuvent être des amines primaires, secondaires ou tertiaires contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, et pouvant aussi contenir de l'oxygène, et qui sont solubles dans l'eau dans les quantités nécessaires. Ces amines organiques comprennent notamment la diéthylamine, l'éthylènediamine, la butylamine, l'hexylamine, la morpholine, la monoéthanolamine, la triéthylamine et la triéthanolamine. Les hydroxydes de métaux alcalins comprennent les hydroxydes de sodium, de potassium, de lithium, de rubidium et de césium. L'hydroxyde de sodium est préféré. On peut ajouter les amines organiques à l'état pur ou en solution aqueuse. De préférence, on ajoute les hydroxydes de métaux alcalins sous forme de solution aqueuse.

Il faut noter que l'addition de solutions préférées de silicate de métal alcalin au polydiorgano-siloxane bloqué par des groupes hydroxyle et stabilisé anioniquement peut aboutir directement à un pH compris dans la gamme requise pour l'émulsion. Ainsi, une étape séparée d'ajustement du pH n'est pas nécessaire. Autrement dit, le mélange entre le siloxane et le silicate de sodium peut englober l'étape d'ajustement du pH. Aux fins de l'invention, on appelle "pH" le potentiel électrique mesuré sur des électrodes de verre du commerce conçues à cet effet, quand l'électrode est plongée dans l'émulsion. On lit le potentiel électrique sur l'échelle d'un instrument du commerce où il est exprimé par le logarithme décimal négatif de l'activité d'ions hydrogène. L'électrode est étalonnée avec une solution tampon normale qui donne un pH de 10.

Il faut faire vieillir les émulsions préparées par ce procédé, dans la gamme de pH définie, pendant un temps suffisant pour permettre l'interaction entre le

silicate dissous et le siloxane dispersé de façon qu'il se forme un produit élastomère lorsqu'on élimine l'eau dans les conditions ambiantes. Même dans la gamme de pH préférée de 10 à 12, l'interaction entre le silicate 5 dissous et le siloxane dispersé est lente de sorte qu'il faut un laps de temps prolongé, par exemple plusieurs mois à la température ambiante. Etant donné que ces périodes prolongées sont incommodes pour la fabrication industrielle, il est préférable de diminuer le temps 10 de vieillissement nécessaire en ajoutant à l'émulsion un sel d'étain organique, de préférence un dicarboxylate de diorganoétain. Il ne faut normalement que 2 à 3 jours de vieillissement lorsqu'on utilise un sel organique d'étain préféré, dans la gamme de pH préférée.

15 La durée de vieillissement est efficacement réduite lorsqu'on utilise un sel d'étain organique à raison d'environ 0,1 à 2 parties en poids par 100 parties de polydiorganosiloxane. Les sels organiques d'étain susceptibles d'être utiles dans les émulsions comprennent des sels de monoorganoétain, de diorganoétain et 20 de triorganoétain. L'anion du sel d'étain utilisé n'est pas critique et peut être organique ou minéral bien que les anions organiques comme les anions carboxylate soient généralement préférables. Des sels organiques d'étain 25 que l'on peut utiliser comprennent le triacétate d'octylétain, le dioctoate de dioctylétain, le diacétate de didécylétain, le diacétate de dibutylétain, le dibromure de dibutylétain, le dilaurate de dioctylétain et l'acétate de trioctylétain. Le dicarboxylate de diorganoétain 30 préféré est le dilaurate de dioctylétain.

La concentration du polydiorganosiloxane bloqué terminalement par des groupes hydroxyle dans l'éulsion stabilisée anioniquement n'est pas critique mais, pour des raisons de commodité, on utilise une concentration correspondant à la concentration de phase dispersée que l'on désire dans l'éulsion finale de silicone. 35 Le plus commode est d'ajouter le silicate de métal alcalin

sous forme de solution aqueuse à l'émulsion. La concentration de la solution aqueuse de silicate que l'on utilise n'est pas critique non plus mais, de nouveau, pour des raisons de commodité, on utilise une concentration 5 correspondant à la concentration de phase dispersée désirée dans l'émulsion finale de silicone.

Les quantités relatives de silicates de métaux alcalins et de polydiorganosiloxane bloqué par des groupes hydroxyle peuvent varier dans une gamme considérable. 10 Toutefois, on a trouvé que l'on obtient des propriétés élastomères préférées quand on utilise 0,3 à 30 parties en poids de silicate par 100 parties de siloxane.

Les émulsions de silicone de l'invention peuvent contenir les ingrédients dans une large gamme de 15 concentrations. La gamme de concentration préférée dépend de l'application particulière et de l'épaisseur ou de la quantité du produit élastomère désiré. Par exemple, pour obtenir un revêtement protecteur élastomère épais (environ 0,5 mm d'épaisseur) qui ne forme pas de 20 fissures lorsque l'eau s'évapore, le mieux est d'utiliser une émulsion de silicone dans laquelle la quantité totale de silicate et de polydiorganosiloxane soit de 67 à 160 parties en poids par 100 parties d'eau.

L'un des avantages de l'invention est la quantité relativement petite d'agent tensio-actif ou d'émulsifiant nécessaire pour maintenir une émulsion stable. 25 La quantité d'émulsifiant anionique peut être inférieure à 2% du poids de l'émulsion dans laquelle cette quantité peut résulter de l'acide sulfonique neutralisé, cet acide étant utilisé dans le procédé de polymérisation en émulsion 30 pour la préparation du polydiorganosiloxane bloqué par des groupes hydroxyle.

Les agents tensio-actifs anioniques sont, de préférence, le sel des acides sulfoniques tensio-actifs utilisés dans la polymérisation en émulsion pour la formation 35 du polydiorganosiloxane bloqué par des groupes hydroxyle, comme indiqué dans le brevet des E.U.A. n°

3 294 725 précité qui décrit les acides sulfoniques tensio-actifs et leurs sels. Les sels de métaux alcalins d'acides sulfoniques sont préférables, particulièrement les sels de sodium. Il peut s'agir par exemple d'acides 5 benzènesulfoniques à substituant aliphatique, d'acides naphtalènesulfoniques à substituant aliphatique, d'acides sulfoniques aliphatiques, d'acides silylalcanesulfoniques et d'acides phénoxybenzènesulfoniques à substituant aliphatique. On peut utiliser d'autres émulsifiants 10 anioniques, par exemple des sulforicinoléates de métaux alcalins, des produits de sulfonation d'esters d'acide gras et de glycérol, des sels d'esters de monoalcool sulfonés, des amides d'acide aminosulfonique, par exemple le sel de sodium de l'oléyl-méthyltauride, des sels 15 alcalins d'hydrocarbures aromatiques sulfonés comme l' α -naphtalènemonosulfonate de sodium, des produits de condensation d'acides naphtalènesulfoniques avec le formaldéhyde, et des sulfates tels que le laurylsulfate d'ammonium, le laurylsulfate de triéthanolamine et le sel 20 de sodium du sulfate d'éther laurylique.

Bien que ce ne soit pas spécialement nécessaire dans l'invention, on peut inclure facultativement des émulsifiants non ioniques en plus des émulsifiants anioniques. Ces émulsifiants non ioniques sont, par exemple, 25 les saponines, les produits de condensation d'acides gras et d'oxyde d'éthylène comme l'éther dodécylque du tétrakis-oxyéthylène, des produits de condensation de l'oxyde d'éthylène et du trioléate de sorbitan, des produits de condensation de composés phénoliques à chaînes latérales et d'oxyde d'éthylène comme les produits 30 de condensation de l'oxyde d'éthylène avec l'isododécylphénol, et des dérivés imines tels que l'éthylène-imine polymérisée.

Les émulsions de silicium de l'invention peuvent 35 contenir des ingrédients supplémentaires servant à modifier leurs propriétés ou celles des produits élastomères qui en sont tirés. Par exemple, on peut ajouter

un épaississant pour modifier la viscosité de l'émulsion ou pour la rendre thixotrope. On peut aussi ajouter un agent antimousse pour diminuer la formation de mousse pendant la préparation ou l'utilisation.

5 Un autre ingrédient utile que l'on peut ajouter à l'émulsion de silicone est une charge autre que de la silice colloïdale. On peut ajouter des charges de ce genre pour renforcer, diluer ou pigmenter le produit élastomère. Des charges utiles sont le noir de carbone, 10 l'argile, l'alumine, le carbonate de calcium, le quartz, l'oxyde de zinc, le mica, le bioxyde de titane et d'autres bien connues.

On peut utiliser les émulsions de silicone pour former des produits élastomères et des revêtements 15 sur des subjectiles en éliminant l'eau dans les conditions ambiantes. Quand on étale ces émulsions de silicone pour former des revêtements, l'eau s'évapore, laissant un élastomère de silicone vulcanisé. L'évaporation de l'eau est habituellement complète en l'espace de quelques heures à un jour environ, selon l'épaisseur du feuil 20 et le mode d'application. Un autre avantage important de l'invention est l'excellente adhérence de ces revêtements élastomères aux subjectiles aussi bien polaires que non-polaires. On ne connaît pas entièrement la raison de 25 cette adhérence aussi bien aux substrats polaires que non-polaires mais elle semble due à la caractéristique de dualité du copolymère greffé qui contient à la fois des fragments silicates polaires et des fragments di-organosiloxane non-polaires. Il semble que les fragments 30 polaires du copolymère s'orientent préférentiellement vers les surfaces polaires en assurant l'adhérence en pareil cas tandis que les fragments non-polaires du copolymère peuvent également s'orienter préférentiellement 35 vers les surfaces non-polaires, assurant l'adhérence à ces surfaces.

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée à l'élimination de l'eau par évaporation et que d'aut-

tres procédés tels que la coagulation peuvent être utilisés. Il va de soi aussi qu'il pourrait être utile de chauffer les émulsions de silicone pour éliminer l'eau plus rapidement et obtenir des produits élastomères.

5 Les exemples non limitatifs suivants sont donnés pour illustrer l'invention.

EXEMPLE 1

Pour préparer une émulsion de silicone, on ajoute 139 g d'une solution aqueuse de silicate de sodium ayant un rapport en poids $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2,00:1 et contenant 44,1% en poids de matières solides (silicate de sodium A) à 2,0 kg d'une émulsion aqueuse contenant environ 47% en poids de polydiméthylsiloxane bloqué par des groupes hydroxyle et polymérisé en émulsion, qui a 15 un poids moléculaire moyen en poids d'environ 277 000 (émulsion de polymère A). Ce mélange correspond à 6,5 parties de silicate de sodium par 100 parties de polymère de siloxane. L'émulsion de polymère A est stabilisée anioniquement par environ 1,1% en poids de laurylsulfate 20 de sodium relativement au polydiméthylsiloxane et contient environ 0,7% d'acide dodécylbenzènesulfonique par rapport au poids de polydiméthylsiloxane. A une portion de 107 g de l'émulsion de silicate de sodium et de polydiméthylsiloxane, on ajoute 1 g d'une émulsion contenant 25 50% en poids de dilaurate de dioctylétain, 9% en poids d'un sel de sodium de polyéther alkyl-arylique sulfonné et 41% en poids d'eau (émulsion d'étain A). L'émulsion obtenue a un pH de 11,2.

On forme des feuillets à partir de cette émulsion 30 une semaine après sa préparation et à nouveau deux mois après sa préparation. Pour former les feuillets, on étale l'émulsion de silicone sur une surface de polytétrafluoroéthylène et on laisse évaporer l'eau à la température ambiante. Les deux feuillets sont élastomères, le premier 35 ayant une résistance à la traction à la rupture de 214 kPa, un allongement à la rupture de 1200% et un module à 100% d'allongement d'environ 76 kPa, le deuxième ayant une

résistance à la traction à la rupture de 365 kPa, un allongement à la rupture de 750% et un module à 100% d'allongement d'environ 117 kPa.

Les feuils formés moins de 24 heures après
5 la préparation de l'émulsion ne donnent pas de produits élastomères vulcanisés lorsqu'on évapore l'eau.

EXEMPLE 2

Pour préparer une émulsion de silicium, on ajoute 8 g de solution aqueuse de silicate de sodium
10 ayant un rapport en poids $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 3,22:1 et contenant 37,6% en poids de matières solides (silicate de sodium B) à 200 g d'émulsion de polymère A, décrite à l'exemple 1. Puis on ajoute à l'émulsion 1 g d'émulsion d'étain A et 143 g d'une bouillie aqueuse à 70% en poids
15 de carbonate de calcium d'une grosseur de particules de 1 à 10 microns. Enfin, on ajoute comme épaississant 4 g d'une solution aqueuse du commerce de polyacrylate à 28%. Le système en émulsion a un pH de 10,6.

On forme des feuils à partir de cette émulsion
20 12 jours après sa préparation en étalant l'émulsion sur une surface de polyéthylène et en laissant l'eau s'évaporer à la température ambiante. Les feuils sont élastomères, ils ont une résistance à la traction à la rupture moyenne de 793 kPa et un allongement à la rupture moyen
25 de 617%.

Pour déterminer la stabilité de l'émulsion à température élevée, on maintient une portion de l'émulsion à 50°C pendant 7 jours. Des feuils préparés à partir de l'émulsion vieillie thermiquement ont une résistance
30 à la traction de 804 kPa et un allongement de 562%, ce qui indique une excellente stabilité.

EXEMPLE 3

Pour préparer une émulsion de silicium, on ajoute 8 g de silicate de sodium B à 200 g d'émulsion de
35 polymère A. Puis on mélange à l'émulsion, en agitant, 2 g d'émulsion d'étain A et 75 g d'une charge formée d'alumine calcinée. L'émulsion a un pH de 11,0.

On forme des feuils à partir de cette émulsion au bout de différents laps de temps après sa préparation, par le même procédé que dans l'exemple 2. Les feuils formés au bout de 3 jours commencent à montrer des signes de vulcanisation et des feuils préparés au bout de 8 jours ont une résistance à la traction à la rupture moyenne de 724 kPa et un allongement à la rupture de 920%.

5

EXEMPLE 4

10 Cet exemple montre l'effet d'un dicarboxylate de diorganoétain sur la vitesse de formation de copolymère greffé dans une émulsion de polydiorganosiloxane bloqué par des groupes hydroxyle, stabilisée anioniquement et contenant du silicate de sodium.

15 Pour polymériser en émulsion un mélange de polydiméthylsiloxanes bloqués par des groupes hydroxyle, de bas poids moléculaire (degré moyen de polymérisation environ 27), on disperse 1000 g des siloxanes dans 1034 g d'eau en utilisant, comme agent tensio-actif, 13,9 g
20 de laurylsulfate de sodium et, comme catalyseur de polymérisation, 11,1 g d'acide dodécylbenzènesulfonique. On laisse la polymérisation se dérouler jusqu'à l'équilibre à 22°C (environ 2 jours) et, au bout de ce temps, on ajoute à l'émulsion une solution aqueuse de NaOH à
25 2% jusqu'à ce que le pH atteigne 10. L'émulsion contient 48% en poids de matières solides.

On ajoute alors à l'émulsion suffisamment de silicate de sodium A pour donner 2,0 parties en poids de silicate de sodium solide par 100 parties en poids
30 de polymère de siloxane. A une portion de cette émulsion, on ajoute 0,58 g de dilaurate de dioctylétain. On détermine périodiquement la teneur en gel de l'émulsion avec et sans le composé d'étain, en évaporant l'eau de l'émulsion à la température ambiante et en déterminant la
35 fraction du polydiméthylsiloxane déposé qui est insoluble dans l'heptane. Les résultats sont indiqués au Tableau 1.

EXAMPLE 5

On prépare une émulsion de silicone comme dans l'exemple 1, si ce n'est que l'on utilise 3,0 parties de silicate de sodium A par 100 parties de polymère de siloxane. L'émulsion obtenue a un pH de 10,8. On ajuste le pH à 10,1 au moyen d'une résine échangeuse d'ions.

On forme des feuillets comme dans l'exemple 1, une semaine et à nouveau deux mois après la préparation de l'émulsion. Les deux feuillets sont élastomères, le premier ayant une résistance à la traction à la rupture de 352 kPa, un allongement à la rupture de 1100% et un module à 100% d'allongement de 110 kPa. Le deuxième feuillet a une résistance à la traction à la rupture de 310 kPa, un allongement de 690% et un module de 117 kPa. Le deuxième feuillet a une teneur en gel (fraction insoluble) de 87% au bout de 24 heures dans le cyclohexane et un gonflement de 1600%.

Pour déterminer le degré de réticulation dans les particules d'émulsion de siloxane avant la formation du feuillet par évaporation de l'eau, on retire rapidement de l'émulsion les particules de siloxane en congelant rapidement l'émulsion ou en précipitant par de l'isopropanol ou par une solution de nitrate de sodium à 5%. La teneur en gel et le gonflement de la silicone séparée de l'émulsion deux mois après sa préparation sont indiqués au Tableau 2.

EXAMPLE 6

Cet exemple illustre la stabilité réduite d'émulsions contenant du silicate de sodium lorsque le pH du système est abaissé.

Pour préparer une émulsion de silicone, on ajoute 6,36 g de silicate de sodium A et 0,5 g d'émulsion d'étain A à 100 g d'une émulsion aqueuse contenant environ 50% en poids de polydiméthylsiloxane bloqué par des groupes hydroxyle, polymérisé en émulsion et ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ 200 000. On acidifie l'émulsion avec précaution en ajoutant par

portions du HCl 5N en continuant d'agiter. Quand le pH s'abaisse en dessous de 6,5, l'émulsion devient immédiatement extrêmement épaisse et inapte à l'écoulement.
Au bout de 4 jours de vieillissement, on étale une cou-
5 che de l'émulsion et on la laisse sécher pendant une nuit. Le feuillet formé n'est pas réticulé notablement.

TABLEAU 1

Teneur en gel du siloxane déposé au bout des jours de vieillissement indiqués :

<u>Emulsion</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>7</u>	<u>50</u>
Avec dilaurate de dioctylétain	8	12,8	91,1	91,4	94,3
sans dilaurate de dioctylétain	7,5	7,8	8,5	9,2	8,6

TABLEAU 2

<u>Mode de séparation à partir de l'émulsion</u>	<u>Gel, % (cyclohexane)</u>	<u>Gonflement dans le cyclohexane %</u>
Congélation	88	1700
Précipitation par l'isopropanol	95	1700
Précipitation par le nitrate de sodium (à 5%)	97	non déterminé

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une émulsion aqueuse de silicone comprenant une phase aqueuse et une phase silicone dispersée exempte de silice colloïdale, 5 caractérisé par les étapes suivantes :
 - (A) ajouter un silicate soluble dans l'eau à une émulsion aqueuse stabilisée anioniquement de polydiorganosiloxane bloqué terminalement par des groupes hydroxyle,
 - 10 (B) régler le pH de l'émulsion entre 8,5 et 12 inclusivement, et
 - (C) faire vieillir l'émulsion à un pH de 8,5 à 12 pendant un laps de temps tel qu'il se forme un produit élastomère lorsqu'on élimine l'eau dans les conditions ambiantes.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polydiorganosiloxane est un polydiméthylsiloxane.

20 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le silicate alcalin est un silicate de sodium et est utilisé à raison de 0,3 à 30 parties en poids par 100 parties de polydiméthylsiloxane.

25 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le polydiméthylsiloxane utilisé a un poids moléculaire moyen en poids de 200 000 à 700 000.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on ajoute en outre à l'émulsion un sel d'étain organique.

30 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le sel organique d'étain est un dicarboxylate de diorganoétain et est présent à raison de 0,1 à 2 parties en poids par 100 parties de polydiméthylsiloxane.

35 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on ajoute, en outre, une charge.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la quantité globale de silicate

et de polydiorganosiloxane est de 67 à 160 parties en poids par 100 parties d'eau.

9. Emulsion aqueuse de silicone préparée par un procédé selon l'une quelconque des revendications

5 1 à 8.