

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

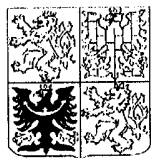
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3713-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **23. 05. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.05.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19519207**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 03. 98**
(Věstník č. 3/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/02227**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/37556**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 L 83/04
C 08 J 3/03
C 08 K 5/54

(71) Přihlášovatel:

WACKER-CHEMIE GMBH, München, DE;

(72) Původce:

Oberneder Stefan, Burghausen, DE;
Braunsperger Karl, Burghausen, DE;
Heinrich Alfred, Ach, AT;
Braun Rudolf, Kastl, DE;
Soellradl Herbert, Emmerting, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

dvojmocný uhlovodíkový zbytek; a znamená 1 a e znamená 0 nebo 1, a/nebo jejich dílčí hydrolýzáty s nejvýše 8 křemíkovými atomy a (C) organokřemičité sloučeniny obsahující bázeický dusík.

(54) Název přihlášky vynálezu:

Vodné disperze organopolysiloxanů, způsob jejich výroby a způsob výroby elastomerů za jejich použití

(57) Anotace:

Vodné disperze organopolysiloxanů, které neobsahují organické sloučeniny přechodových kovů ani organické sloučeniny kovů III., IV. a V. hlavní skupiny, které se vyrobí za použití výchozích látek A) organopolysiloxanů obsahujících skupiny schopné kondenzace, B) organokřemičité sloučeniny vzorce (II) $/[(RO)_3Si-R^3-]_cR^{21-c}/aSi(OR).su$ b.4-a, kde R může být stejný nebo rozdílný a znamená vodíkový atom nebo alkylový zbytek s 1 až 6 uhlíkovými atomy, R^2 může být stejný nebo rozdílný a znamená uhlovodíkové zbytky vázané SiC-vazbou s 1 až 18 uhlíkovými atomy, které jsou případně substituovány halogenovými atomy, etherovými skupinami, esterovými skupinami, epoxidovými skupinami, merkaptoskupinami, kyanovými skupinami nebo (poly)glykolovými zbytky, přičemž posledně jmenované jsou vybudovány z oxyethylenových a/nebo oxypropylenových jednotek, a R^3 může být stejný nebo rozdílný a znamená

CZ 3713-97 A3

SUD. MIA. VESTAVA

Vodné disperze organopolysiloxanů, způsob jejich výroby a způsob výroby elastomerů za jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká vodných disperzí organopolysiloxanů, které se po odstranění vody mohou převést v elastomery, způsobu jejich výroby a jejich použití jako těsnicích hmot a hmot k vytváření povlaků.

Opatření k ochraně životního prostředí nutí ve zvýšené míře k vylučování organických rozpouštědel z chemických přípravků. V důsledku toho se stále více používají vodné systémy.

Dosavadní stav techniky

Vodné disperze organopolysiloxanů jsou jako takové dobře známy. Základní sestava takových disperzí, které vulkanizují již při teplotě místnosti na elastomery, sestává z lineárního polymeru, zesítující složky a zesítujícího katalyzátoru. Obecně se navrhuje vodná emulze polydiorganosiloxanu, jehož koncové skupiny obsahují skupiny schopné kondenzace. Tyto vysokomolekulární polysiloxany se emulgují buď přímo nebo se většinou emulze vyrábí obvyklými způsoby polymerací, kondenzací a ekvilibrací z lineárních nebo cyklických nízkomolekulárních polysiloxanů. Polymerní emulze se potom obecně smísí se zesítující složkou a kondenzačním katalyzátorem jako substancí nebo jako emulze a s dalšími složkami jako plnivy, látkami zprostředkujícími přilnavost a tak dále, přičemž v případě katalyzátoru se téměř výhradně

jedná o (organo)-kovové sloučeniny.

Téměř bez výjimky používané (organo)-kovové katalyzátory mají nevýhodu, že jednak negativně ovlivňují stabilitu nevulkanizované hmoty při skladování, ale také stálost vulkanizovaného elastomeru, jednak se považují za toxikologicky nepříznivé. Při vysokých počtech dosavadních vývojových prací představuje velmi nákladná, časově náročná a tím i nákladově náročná výroba vodných emulzí nevýhodu. Tyto problémy vyplývají hlavně z nároků na reakční dobu při emulzní polymeraci, emulzní kondenzaci případně ekvilibraci použitých polydiorganosiloxanů, které musí při výrobě konečného produktu předcházet přimísení dalších složek. Další nevýhodou většiny dosud známých vodných emulzí spočívá v jejich malém obsahu pevných látek. Vysoký obsah pevné látky však vytváří předpoklad pro malé nebo zanedbatelné smršťování při vulkanizaci, což je pro většinu oblastí používání žádoucí.

Vodné disperze organopolysiloxanů z organopolysiloxanů, silikonových pryskyřic, polyvinylalkoholu, (organo)-kovových katalyzátorů a látek s aminovou skupinou, schopných kondenzace, které poskytují transparentní vulkanizáty, popisuje příkladně německá přihláška DE 42 17 561 (Wacker-Chemie GmbH; přihlášeno 27. května 1992) případně odpovídající americká přihláška se seriovým číslem USSN 08/056 088.

Dále jsou v US-A 5 045 231 (Wacker-Chemie GmbH; vydáno 3. září 1991) případně odpovídající DE-A 39 22 025 nárokovány vodné disperze organopolysiloxanů z organopolysiloxanů, (organo)-kovových katalyzátorů organopolysiloxanových pryskyřic a diorganosilanolátů schopných kondenzace, přičemž ob-

sah pevné látky v disperzi může činit až 90 %.

V DE-B 1037707 (Dow Corning; vydáno 28. srpna 1958) je zveřejněn způsob výroby emulzí vysokomolekulárních organopolysiloxanů vycházející z emulze nízkomolekulárních siloxanů. Požadované velikosti molekul se dosahuje s pomocí silně kyselých nebo alkalických katalyzátorů. Tyto emulze nevedou ke vzniku elastomerů.

Podle US-A 5 004 771 (Rhone Poulenc; vydáno 2. dubna 1990) případně v odpovídající EP-A 365 439 se ve vodné emulzi provádí kyselá kondenzace polydiorganosiloxanu s blokovanými OH-koncovými skupinami. Po neutralizaci polymerní emulze se přidávají další složky, jako roztok methylsilikonátu a nesilikátové plnivo, nikoli však sloučeniny obsahující báze dusík. Popsané emulze, které mají obsah pevné látky méně než 90 %, však nevedou ke vzniku elastomerů.

V US-A 4 894 412 (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd.; vydáno 16. ledna 1990) se popisuje proces výroby prostředků k povlakování textilu. Jedná se zde o emulze polysiloxanů s nízkým obsahem pevné látky z organokřemičité složky, aminofunkčního siloxanu a organosilanu. Popsaný proces zahrnuje emulzní polymeraci a následnou neutralizaci. Získaná disperze se nanáší v tenké vrstvě na textilie a vulkanizuje se za tepla, příkladně při teplotě 105 °C po dobu 3 hodiny.

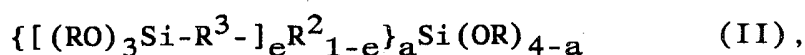
Dále se v německé přihlášce s číslem P 43 40 400.6 (Wacker Chemie GmbH; přihlášeno 26. listopadu 1993) případně v odpovídající americké přihlášce se seriovým číslem USSN 08/342 192 popisují vodné disperze z organopolysiloxanů, nízkomolekulárních silikonových pryskyřic a sloučenin s ami-

novou skupinou, schopných kondenzace, které neobsahují organické sloučeniny přechodových kovů.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu jsou vodné disperze organopolysiloxanů, které neobsahují organické sloučeniny přechodových kovů a organické sloučeniny kovů III., IV. a V. hlavní skupiny, které se mohou vyrábět za použití výchozích látek

- A) organopolysiloxanů obsahujících skupiny schopné kondenzace,
- B) organokřemičité sloučeniny vzorce



kde

R může být stejný nebo rozdílný a znamená vodíkový atom nebo alkylový zbytek s 1 až 6 uhlíkovými atomy,

R² může být stejné nebo rozdílné a znamená uhlovodíkové zbytky vázané SiC-vazbou s 1 až 18 uhlíkovými atomy, které jsou případně substituovány halogenovými atomy, etherovými skupinami, esterovými skupinami, epoxidovými skupinami, merkaptoskupinami, kyanovými skupinami nebo (poly)glykolovými zbytky, přičemž posledně jmenované jsou vybudovány z oxyethylenových a/nebo oxypropylenových jednotek a

R³ může být stejný nebo rozdílný a znamená dvojmocný uhlovodíkový zbytek,

a znamená 0 nebo 1 a

e znamená 0 nebo 1,

a/nebo jejich dílčí hydrolyzáty s nejvýše 8 křemíkovými

atomy a

(C) organokřemičité sloučeniny obsahující báze dusík.

Kovy III., IV. a V. hlavní skupiny periodického systému mají v rámci předloženého vynálezu zahrnovat hliník, galium, indium, thalium, germanium, cín, olovo, antimon a vizmut.

V rámci předloženého vynálezu má výraz "schopný kondenzace" zahrnovat také případně předcházející hydrolyzu.

Podle vynálezu používané organopolysiloxany obsahující skupiny schopné kondenzace (A) jsou s výhodou organopolysiloxany vzorce



kde

R^1 může být stejný nebo rozdílný a znamená uhlovodíkové zbytky vázané SiC-vazbou s 1 až 18 uhlíkovými atomy, které jsou případně substituovány halogenovými atomy, etherovými skupinami, esterovými skupinami, epoxidovými skupinami, merkaptoskupinami, kyanovými skupinami nebo (poly)glykolovými zbytky, přičemž posledně jmenované jsou vybudovány z oxyethylenových a/nebo oxypropylenových jednotek a

n je celé číslo velikosti nejméně 30.

Příklady uhlovodíkových zbytků R^1 jsou alkylové zbytky jako methylový zbytek, ethylový zbytek, n-propylový zbytek, isopropylový zbytek, 1-n-butylový zbytek, 2-n-butylový zbytek, iso-butylový zbytek, terc.-butylový zbytek, n-pen-

tylový zbytek, isopentylový zbytek, neopentylový zbytek, terc.-pentylový zbytek; hexylový zbytek jako n-hexylový zbytek; heptylový zbytek jako n-heptylový zbytek; oktylové zbytky jako n-oktylový zbytek a isooktylový zbytek jako 2,2,4-trimethylpentylový zbytek; nonylový zbytek jako n-nonylový zbytek; decylový zbytek jako n-decylový zbytek; dodecylový zbytek jako n-dodecylový zbytek; oktadecylový zbytek jako n-oktadecylový zbytek; alkenylové zbytky jako vinylový zbytek a allylový zbytek; cykloalkylové zbytky jako cyklopentylový zbytek, cyklohexylový zbytek, cykloheptylový zbytek a methylcyklohexylový zbytek; arylové zbytky jako fenylový zbytek, naftylový zbytek, anthrylový zbytek a fenathrylový zbytek; alkarylové zbytky jako o-, m-, p-tolylový zbytek, xylylový zbytek a ethylfenylový zbytek; aralkylové zbytky jako benzylový zbytek, α - a β -fenylethyl-ový zbytek.

Příklady substituovaných uhlovodíkových zbytků R^1 jsou halogenované zbytky jako 3-chlorpropylový zbytek, 3,3,3-trifluorpropylový zbytek, chlorfenylový zbytek; hexafluorpropylové zbytky jako 1-trifluormethyl-2,2,2-trifluorethylový zbytek; 2-(perfluorhexyl)ethylový zbytek, 1,1,2,2-tetrafluorethyloxypropylový zbytek, 1-trifluormethyl-2,2,2-trifluorethyloxypropylový zbytek, perfluorisopropoxyethylový zbytek, perfluorisopropoxypropylový zbytek; etherové funkční zbytky jako 3-methoxypropylový zbytek a 3-ethoxypropylový zbytek; kyanový funkční zbytek jako 2-kyanoethylový zbytek; esterové funkční zbytky jako glycidoxypropylový zbytek a síru obsahující funkční zbytek jako 3-merkaptopropylový zbytek.

Výhodné jako zbytky R^1 jsou uhlovodíkové zbytky s 1 až 10 uhlíkovými atomy, přičemž zvláště výhodně 80 %, obzvláště

výhodně 90 % zbytků R^1 jsou methylové zbytky.

Průměrná hodnota pro číslo n ve vzorci (I) se s výhodou volí tak, aby organopolysiloxan vzorce (I) měl viskozitu více jak $1000 \text{ mm}^2/\text{s}$, zvláště výhodně více jak $10\,000 \text{ mm}^2/\text{s}$, obzvláště výhodně asi $80\,000 \text{ mm}^2/\text{s}$, vždy měřeno při teplotě 25°C .

Ačkoliv to ve vzorci (I) není uvedeno, může být až 10 molových % diorganosiloxanových jednotek nahraženo jinými siloxanovými jednotkami, vyskytujícími se většinou však jen jako více nebo méně těžko zamezitelné znečištění, jako $R^1_3\text{SiO}_{1/2}$ -, $R^1\text{SiO}_{3/2}$ - a $\text{SiO}_{4/2}$, přičemž R^1 má výše uvedený význam.

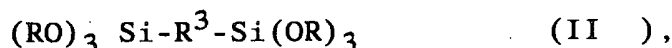
Polydiorganosiloxany podle vzorce (I) se mohou vyrábět způsoby známými v odborném světě, příkladně polymerací případně kondenzací nízkomolekulárních cyklických případně lineárních organopolysiloxanů, blokových koncovou hydroxy- a/nebo alkoxy- skupinou.

V případě organopolysiloxanů (A), použitých podle vynálezu, obsahujících skupiny schopné kondenzace může se jednat o jediný druh stejně jako o směs nejméně dvou druhů takových organopolysiloxanů obsahujících skupiny schopných kondenzace.

U organokřemičitých sloučenin vzorce (II) se může jednat o silan vzorce



stejně jako o sloučeninu vzorce



kde R, R², R³ a a mají význam uvedený výše.

Příklady pro zbytek R jsou příklady uvedené pro R, přičemž výhodné jsou uhlovodíkové zbytky s 1 až 18 uhlíkovými atomy a zvláště výhodné jsou methylové, ethylové, vinylové a fenylové zbytky a obzvláště výhodné jsou methylové zbytky.

Výhodnými zbytky R jsou vodíkový atom a alkylové skupiny s 1 až 4 uhlíkovými atomy, přičemž methylové a ethylové zbytky jsou obzvláště výhodné.

V případě zbytku R³ se s výhodou jedná o dvojmocný uhlovodíkový zbytek s 1 až 6 uhlíkovými atomy, jako příkladně methylenové, ethylenové, propylenové a butylenové zbytky, přičemž ethylenové a propylenové zbytky jsou obzvláště výhodné.

Příklady organokřemičité sloučeniny (B), použité podle vynálezu jsou methyltrimethoxysilan, methyltriethoxysilan, vinyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan, fenyltrimethoxysilan, fenyltriethoxysilan, tetraethoxysilan, tetrapropoxysilan, methakryloxypropyltrimethoxysilan a (C₂H₅O)₃Si-CH₂CH₃-Si(OC₂H₅)₃ a jejich dílčí hydrolyzáty s nejvýše 8 křemíkovými atomy, jako hexaethoxydisiloxan, přičemž se s výhodou jedná o methyltrimethoxysilan, methyltriethoxysilan, vinyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan a tetraethoxysilan a jejich dílčí hydrolyzáty s nejvýše 6 křemíkovými atomy.

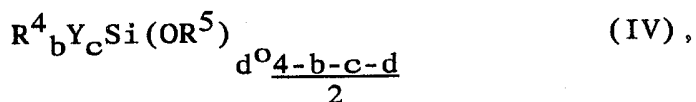
V případě složky (B) se s výhodou jedná o čisté silany

vzorci (II) a o směsi silanů vzorce (II) a jejich dílčí hydrolyzáty s nejvýše 6 křemíkovými atomy s podílem dílčího hydrolyzáty nejvýše 90 % hmotnostních, obzvláště výhodně nejvýše 50 % hmotnostních, vždy vztaženo na hmotnost směsi silan/dílčí hydrolyzát.

K výrobě vodných disperzí organopolysiloxanů podle vynálezu se organokřemičitá sloučenina (B) použije v množství s výhodou 0,01 až 50 hmotnostních dílů, zvláště výhodně 0,1 až 20 hmotnostních dílů a obzvláště výhodně 0,1 až 5 hmotnostních dílů, vztaženo vždy na 100 hmotnostních dílů organopolysiloxanu (A), obsahujícího skupiny schopné kondenzace.

U organokřemičitých sloučenin (B), použitých podle vynálezu se může jednat o jediný druh nebo také o směs nejméně dvou druhů takových organokřemičitých sloučenin.

V případě sloučenin obsahujících bázeický dusík (C) použitých podle vynálezu se jedná s výhodou o sloučeniny sestávající z jednotek vzorce



kde

R^4 může být stejný nebo rozdílný a znamená jednomocný organický zbytek vázaný SiC-vazbou, neobsahující bázeický dusík,

R^5 může být stejný nebo rozdílný a znamená vodíkový atom, alkylový zbytek, kation alkalického kovu, amoniiovou nebo fosfoniovou skupinu,

Y může být stejný nebo rozdílný a znamená jednomocný zbytek vázaný SiC-vazbou, obsahující bázičský dusík,

b je 0, 1, 2 nebo 3

c je 0, 1, 2, 3 nebo 4 a

d je 0, 1, 2 nebo 3,

s tím, že součet b , c a d je menší nebo roven 4 a v každé molekule je přítomen nejméně jeden zbytek Y.

V případě zbytku R^4 se jedná s výhodou o uhlovodíkový zbytek s 1 až 18 uhlíkovými atomy, přičemž jsou zvláště výhodné methylový, ethylový a propylový zbytek, obzvláště výhodný methylový zbytek.

Příklady pro zbytek R^4 jsou příklady uhlovodíkových zbytků uvedených pro R^1 .

V případě zbytků R^5 se jedná s výhodou o vodíkový atom, methylový, ethylový zbytek a kation alkalického kovu, přičemž vodíkový atom, methylový a ethylový zbytek, sodný a draselný kation jsou obzvláště výhodné.

Příklady pro zbytek R^5 jsou uhlovodíkové zbytky uvedené pro zbytek R, kationy alkalických kovů, jako lithium, sodík, draslík, rubidium a cesium a dále zbytky vzorce



nebo



kde

R^6 může být stejný nebo rozdílný a znamená uhlovodíkový zbytek s 1 až 6 uhlíkovými atomy.

S výhodou mají zbytky Y vzorec



kde

R^7 může být stejný nebo rozdílný a znamená vodíkový atom, alkylový, cykloalkylový nebo aminoalkylový zbytek a

R^8 znamená dvojmocný uhlovodíkový zbytek.

Příklady pro alkylové a cykloalkylové zbytky R^1 platí v plném rozsahu také pro alkylové a cykloalkylové zbytky R^7 .

S výhodou je na každý dusíkový atom ve zbytcích vzorce (VII) vázán nejméně jeden vodíkový atom.

V případě zbytku R^8 se s výhodou jedná o dvojmocné uhlovodíkové zbytky s 1 až 10 uhlíkovými atomy, zvláště výhodně s 1 až 4 uhlíkovými atomy, obzvláště výhodně pak o n-propylenový zbytek.

Příklady pro zbytek R^8 jsou methylenový zbytek, ethylenový zbytek, propylenový zbytek, butylenový zbytek, cyklohexylenový zbytek, oktadecylenový zbytek, fenylenový zbytek a butenylenový zbytek.

Příklady pro zbytky Y jsou :

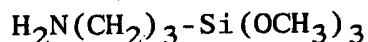


$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2^-$,
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3^-$,
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2^-$,
 $\text{H}_3\text{CNH}(\text{CH}_2)_3^-$,
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_3^-$,
 $\text{H}_3\text{CNH}(\text{CH}_2)_2^-$,
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_2^-$,
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4^-$,
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5^-$,
 $\text{H}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_3^-$,
 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2^-$,
 $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3^-$,
 $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_2^-$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3^-$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2^-$,
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3^-$ a
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2^-$.

S výhodou se v případě Y jedná o $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3^-$,
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3^-$, $\text{H}_3\text{CNH}(\text{CH}_2)_3^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_3^-$
 a $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3^-$, kde jsou obzvláště výhodné
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3^-$ a $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3^-$.

Pokud se jedná v případě organokřemičitých sloučenin
 z jednotek vzorce (IV) o silany, pak je b s výhodou 0, 1
 nebo 2, obzvláště výhodně 0 nebo 1, c je s výhodou 1 nebo
 2, obzvláště výhodně 1, a d je s výhodou 1, 2 nebo 3,
 obzvláště výhodně 2 nebo 3, s tím, že součet b , c a d je
 roven 4.

Příklady silanů podle vynálezu vzorce (IV) jsou



$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_{3-x}(\text{OM})_x$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_{2-y}(\text{OM})_y\text{CH}_3$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_{3-x}(\text{OM})_x$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_{2-y}(\text{OM})_y\text{CH}_3$
 $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$
 $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$
 $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_{3-x}(\text{OM})_x$ a
 $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_{2-y}(\text{OM})_y\text{CH}_3$,
 přičemž

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_{3-x}(\text{ONa})_x$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_{2-y}(\text{ONa})_y\text{CH}_3$
 $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$
 $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$
 $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_{3-x}(\text{ONa})_x$ a
 $\text{cyklo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_{2-y}(\text{ONa})_y\text{CH}_3$
 jsou výhodné a

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$

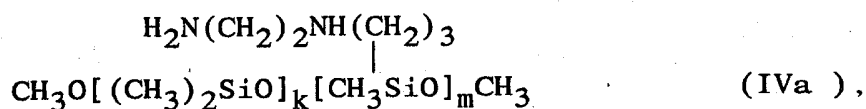
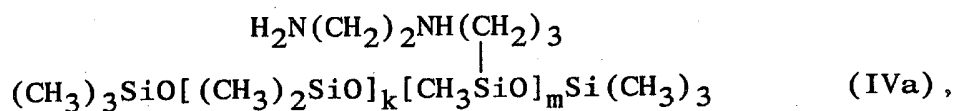
cyklo-C₆H₁₁NH(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃
 cyklo-C₆H₁₁NH(CH₂)₃-Si(OCH₃)₂CH₃
 H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃-Si(OH)_{3-x}(ONa)_x
 a H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃-Si(OH)_{2-y}(ONa)_yCH₃
 jsou obzvláště výhodné a x je rovno 0, 1, 2 nebo 3, y je
 rovno 0, 1 nebo 2 a M znamená kation sodíku nebo draslíku.

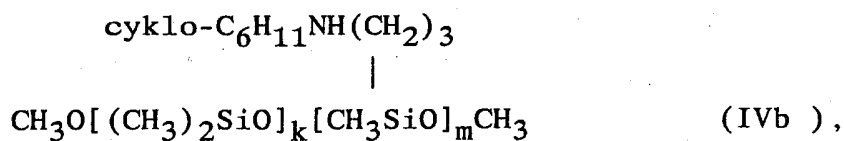
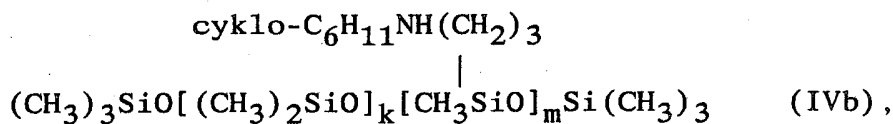
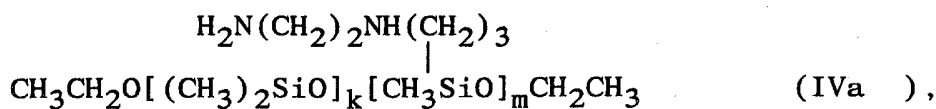
Silany vzorce (IV) jsou obvyklými obchodními produkty
 a mohou se vyrábět běžnými postupy křemíkové chemie.

Pokud se v případě organokřemičité sloučeniny
 z jednotek vzorce (IV) jedná o organopolysiloxany, je
 průměrná hodnota b s výhodou mezi 0,5 a 2,5, obzvláště
 výhodně mezi 0,8 a 2,0, průměrná hodnota c s výhodou mezi
 0,01 a 1,5, obzvláště výhodně mezi 0,01 a 1,0, a průměrná
 hodnota d s výhodou mezi 0 a 2,0, obzvláště výhodně mezi
 0 a 0,2 s tím, že součet b, c a d je menší nebo roven 3.

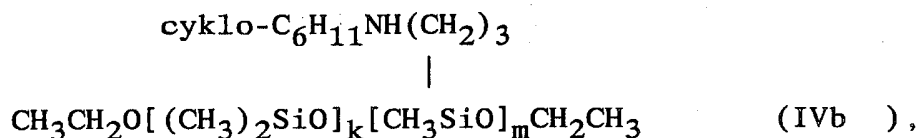
Organopolysiloxany z jednotek vzorce (IV) použité
 podle vynálezu mají viskozitu při teplotě 25 °C s výhodou
 5 až 10⁵ mm²/s, obzvláště výhodně 10 až 10⁴ mm²/s.

Příklady organopolysiloxanů z jednotek vzorce (IV)
 použitých podle vynálezu jsou

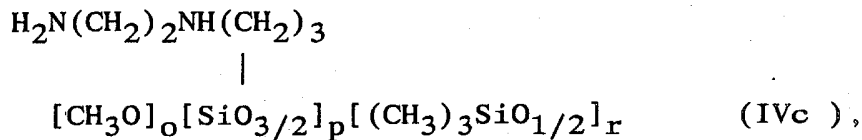
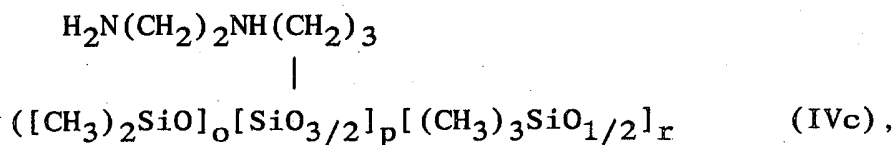


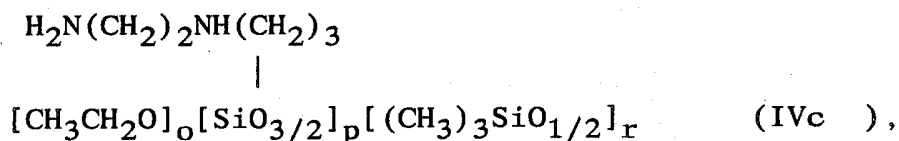


a

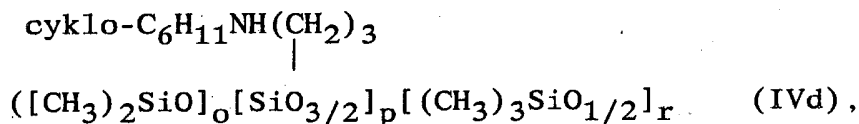


přičemž poměr k ku m zde leží mezi 2 : 3 a 9 : 1
a součet k a m leží mezi 10 a 1000, a



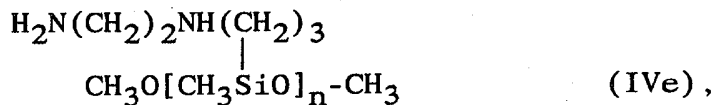


a



příčemž součet $o + p + r$ leží v rozsahu mezi 10 a 1000, poměr $o : (o + p + r)$ mezi 0 a 0,9, obzvláště mezi 0,2 a 0,7, poměr $p : (o + p + r)$ mezi 0,05 a 0,6, obzvláště mezi 0,1 a 0,5 a poměr $r : (o + p + r)$ mezi 0,05 a 0,75, obzvláště mezi 0,2 a 0,6,

a



kde n má hodnotu mezi 5 a 100.

Organopolysiloxany z jednotek vzorce (IV) jsou obvyklými obchodními produkty a mohou se vyrábět běžnými postupy v chemii křemíku.

S výhodou se jako složky (C) použijí N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyilsilanolát draselný, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyilsilanolát sodný, *alfa,omega*-dimethoxypoly(N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyilsiloxan) a N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysiloxan).

V případě sloučeniny (C) obsahující bázeický dusík, použité podle vynálezu se může jednat o jednotlivé druhy

stejně jako o směsi nejméně dvou druhů takových sloučenin.

K výrobě vodných disperzí organopolysiloxanů podle vynálezu se použije složka (C) v takovém množství, aby obsah báze dusíku činil s výhodou 0,01 až 5 hmotnostních dílů, zvláště výhodně 0,01 až 1 hmotnostních dílů, obzvláště výhodně 0,04 až 0,5 hmotnostních dílů, vztaženo vždy na 100 hmotnostních dílů organopolysiloxanu (A) obsahujícího skupiny schopné kondenzace.

Vodné disperze organopolysiloxanů podle vynálezu se obecně stabilizují emulgátory (D). Mohou se používat kationaktivní, anionaktivní, amfolytické a neionické emulgátory. Tyto emulgátory a jejich dávkování jsou odborníkům dostatečně známy. Může se použít jeden druh emulgátoru, příkladně anionaktivního, mohou se použít také směsi nejméně dvou druhů emulgátorů, příkladně směs nejméně jednoho anionaktivního s nejméně jedním neionickým emulgátorem.

Emulgátory (D) se mohou k dispergovaným směsím nebo ke směsím, které se mají stabilizovat jako disperze přidávat jako takové, mohou být také vytvořeny chemickou reakcí nebo chemickými reakcemi v dispergované směsi případně ve směsi, která se má stabilizovat jako disperze z předstupně, pří-

kladně odpovídající kyseliny, báze nebo soli vhodného emulgátoru.

Anionaktivní emulgátory jsou s výhodou soli povrchově aktivních sulfonových kyselin, používaných při emulzní polymeraci k vytvoření organopolysiloxanu (A), obsahujícího skupiny schopné kondenzace podle US-A 3 294 725 (D.E. Findley, Dow Corning Corporation; vydáno 27. prosince 1966), kde jsou

uvedeny povrchově aktivní sulfonové kyseliny a jejich soli. Výhodné jsou alkalické a amoniové soli sulfonových kyselin, obzvláště draselné soli.

Jako příklady sulfonových kyselin lze uvést alifaticky substituované benzensulfonové kyseliny, alifaticky substituované naftalensulfonové kyseliny, alifatické sulfonové kyseliny, silylalkylsulfonové kyseliny a alifaticky substituované difenylethersulfonové kyseliny.

Dále se mohou jako anionické emulgační prostředky používat také alkalisulforicinoleáty, sulfonované glycerinové estery mastných kyselin, soli sulfonovaných jednosytných alkoholových esterů, amidy aminosulfokyselin, jako například sodná sůl oleylmethyltauridu, alkalické soli sulfonovaných aromatických uhlovodíků, jako α -naftalenmonosulfonan sodný, kondenzační produkty kyselin naftalensulfonových s formaldehydem a sulfáty, jako amoniumlaurylsulfát, triethanolaminlaurylsulfát a natriumlaurylethersulfát.

Neionické emulgátory se používají s výhodou navíc k anionaktivním emulgátorům. Příklady takových neionických emulgátorů jsou saponiny, adiční produkty mastných kyselin s ethylenoxidem, jako ester kyseliny dodekanové s tetraethylenoxidem, adiční produkty ethylenoxidu se sorbitantrioléatem, adiční produkty fenolických sloučenin s bočním řetězcem s ethylenoxidem, jako adiční produkty ethylenoxidu s isodecylfenolem a iminové deriváty, jako polymerovaný ethylenimin, adiční produkty alkoholů s ethylenoxidem, jako polyethylenglykol-(10)-isotridecylether.

Příklady kationaktivních emulgátorů jsou soli mastných aminů, kvarterní amoniové sloučeniny, kvarterní sloučeniny

pyridinu, morfolinu a imidazolu.

Příklady amfolytických emulgátorů jsou substituované aminokyseliny s dlouhým řetězcem, jako N-alkyl-di-(aminoethyl)-glycin, N-alkyl-2-aminopropionát, rovněž betainy, jako (3-acylaminopropyl)-dimethylglycin a alkylimidazolium-betain.

Dále se také mohou jako emulgátory k výrobě disperzí podle vynálezu použít polymery rozpustné ve vodě, které se v literatuře popisují jako vhodné ke stabilizaci disperzí, jako třeba polyvinylalkoholy, polyvinylpyrrolidon, polyvinylsulfáty, polyakryláty, polyakrylamidy a kopolymery kyselina malonová-styren nebo také polysacharidy.

Pokud se použije emulgátor (D), jedná se s výhodou o anionaktivní emulgátory, neionické emulgátory a jejich směsi, obzvláště výhodně o soli organosulfonových kyselin s alkalickými kovy, organopolyglykoethery a polyvinylalkoholy.

K výrobě vodných disperzí organopolysiloxanů podle vynálezu se s výhodou použije emulgátor (D).

Výhodné množství emulgátoru ke stabilizaci vodných disperzí organopolysiloxanů podle vynálezu je silně závislé na složení dané disperze. Obecně postačí 0,5 až 10 hmotnostních dílů emulgátoru (emulgátorů), vztaženo na 100 hmotnostních dílů organopolysiloxanu obsahujícího skupiny schopné kondenzace (A).

Dále mohou vodné disperze organopolysiloxanů podle vynálezu obsahovat plniva (E).

Příklady plniv (E) jsou nezpevňující plniva, tedy plniva s povrchem BET až do $50 \text{ m}^2/\text{g}$, jako křemen, křemelina, křemičitan vápenatý, křemičitan zirkoničitý, zeolity, prášky oxidů kovů, jako oxidy hliníku, titanu, železa nebo zinku případně jejich směsné oxidy, síran barnatý, uhličitan vápenatý, sádra, nitrid křemíku, karbid křemíku, nitrid bóru, sklené prášky a prášky z plastů; zpevňující plniva, tedy plniva s povrchem BET více než $50 \text{ m}^2/\text{g}$, jako pyrogeně vyrobená kyselina křemičitá, srážená kyselina křemičitá, saze, jako pecní saze a acetylenové saze a směsné oxidy křemík-hliník s vyšším povrchem BET; vláknitá plniva jako asbest a vlákna z plastů. Uvedená plniva se mohou hydrofobizovat, příkladně zpracováním s organosilany případně organosiloxany nebo etherifikací hydroxylových skupin na alkoxyskupiny.

Pokud se použijí plniva (E), jedná se o množství s výhodou 0,1 až 200 hmotnostních dílů, obzvláště výhodně 0,5 až 100 hmotnostních dílů, vždy vztaženo na 100 hmotnostních dílů organopolysiloxanu obsahujícího skupiny schopné kondenzace (A). Použité množství plniva (E) se může měnit v širokých mezích a řídí se obzvláště daným účelem použití disperzí podle vynálezu.

Dále mohou vodné disperze organopolysiloxanů podle vynálezu obsahovat přídavné látky (F), s výhodou vybrané ze skupiny látek zprostředkujících přilnavost, změkčovadel, prostředků k zamezení pěnění, tixotropních a dispergačních prostředků, pigmentů, rozpustných barviv, fungicidů, vonných látek a organických rozpouštědel, inertních vůči dispersím.

Příklady látek zprostředkujících přilnavost, které se přidávají ke zlepšení přilnavosti elastomerních produktů,

získaných z vodných disperzí podle vynálezu po odstranění podílu rozpouštědla, na podložku, na kterou byly disperze podle vynálezu nanесeny, jsou aminofunkční silany jako N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrialkoxysilany, u nichž je alkylový zbytek methoxy-, ethoxy-, n-propoxy- nebo isopropoxy-.

Příklady změkčovadel jsou dimethylpolysiloxany, které jsou v koncových polohách blokovány trimethylsiloxyllovými skupinami s viskozitou nejméně 10 mm²/s a které jsou za teploty místnosti kapalné.

Příklady organických rozpouštědel, inertních vůči dispersím, jsou uhlovodíky jako petrolether s různým rozsahem teploty varu, n-pentan, n-hexan, směs isomerů hexanu, toluen a xylén.

Příklady tixotropních prostředků jsou karboxymethylceluloza a polyvinylalkohol.

Příklady dispergačních prostředků jsou soli kyseliny polyakrylové a polyfosforečnany.

Uvedené tixotropní a dispergační prostředky mají částečně také emulgační vlastnosti, takže se mohou používat jako emulgátory.

Z každé výše jmenované skupiny látek jako možných složek pro vodné disperze podle vynálezu se může vždy jako jedna složka použít jedna látka této skupiny nebo také směs z nejméně dvou různých látek.

Vodné disperze organopolysiloxanů podle vynálezu mají

s výhodou hodnotu pH od 5 do 13, obzvláště výhodně od hodnoty 6 do 11.

U vodných disperzí organopolysiloxanů podle vynálezu může obsah pevné látky dosahovat až 96 % hmotnostních. Nižší obsah pevné látky je samozřejmě možný. Dokonce i u vodných silikonových disperzí podle vynálezu, které neobsahují žádná plniva, se může dosáhnout obsahu pevné látky více jak 90 % hmotnostních. Jako obsah pevné látky se zde rozumí hmotnostní podíl všech složek disperze kromě vody a, pokud se použijí, organických rozpouštědel na celkové hmotnosti disperze.

Vodné disperze organopolysiloxanů podle vynálezu mohou být podle použití pevné nebo tekuté.

S výhodou se u organosiloxanových disperzí podle vynálezu jedná o takové, které se vyrobí výhradně za použití složek (A), (B), (C), (D), vody a případně (E) a (F).

Obzvláště výhodně se u organosiloxanových disperzí podle vynálezu jedná o takové, které se vyrobí výhradně za použití složek (A), (B), (C), (D), vody a případně (E).

V zásadě se mohou vodné disperze podle vynálezu vyrábět libovolnými dosud známými způsoby.

Jako podstatně zjednodušený a tím ekonomický způsob výroby vyplývá ze složení vodných disperzí organopolysiloxanů podle vynálezu způsob (Postup 1), který se vyznačuje tím, že se všechny složky disperze kromě plniva (E) spolu smísí a společně se dispergují. Potom se, pokud je to požadováno, může do disperze okamžitě zapracovat plnivo (E).

Podle jiného způsobu výroby (Postup 2) se spolu smísí všechny složky disperze kromě složky (C) a plniva (E) a společně se dispergují. Potom se do disperze zapracuje složka (C) a případně plnivo (E).

Emulgování případně dispergace se může provádět v obvyklých mísicích strojích, vhodných k výrobě emulzí případně disperzí, jako příkladně rychloběžná míchací zařízení stator-rotor podle profesora P.Willemse, známé pod obchodním názvem "Ultra-Turrax". Odkázat lze ještě na Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg, München, Berlín, 3. Auflage, svazek 1, strany 720 a další.

Samozřejmě se mohou disperze podle vynálezu vyrábět také jinými způsoby. Ukázalo se však, že způsob výroby je kritický a ne všechny způsoby výroby poskytují disperze, které po odstranění vody vedou k elastomerům.

Způsoby podle vynálezu mají tu výhodu, že se provádí velmi jednoduše a mohou se vyrábět vodné disperze s velmi vysokým obsahem pevné látky. Vysoký obsah pevné látky vytváří předpoklady pro malé nebo zanedbatelné smršťování při vulkanizaci, která je pro většinu oblastí použití požadována.

Způsoby podle vynálezu mají dále tu výhodu, že jednotlivé složky vodné disperze organopolysiloxanů se mohou použít bez předúpravy, obzvláště odpadá podle stavu techniky často popisovaná kondenzace případně polymerace polyorgano-siloxanových složek před emulgováním.

Způsoby podle vynálezu mají tedy výhodu, že se vodné disperze mohou vyrábět v jednom jediném pracovním kroku, aniž by bylo nutné během výroby vyčkávat po dobu zrání, což by komplikovalo a zpomalovalo výrobní proces.

Způsob podle vynálezu se může provádět diskontinuálně stejně jako kontinuálně.

Vodné disperze podle vynálezu mají výhodu, že neobsahují organické sloučeniny přechodových kovů a organické sloučeniny kovů III., IV. a V. hlavní skupiny, čímž se mezi jiným podmíněna vysoká skladovací stabilita disperzí.

S výhodou jsou vodné disperze podle vynálezu stabilní při skladování při teplotě místnosti a vyloučení přístupu vzduchu a za tlaku okolní atmosféry po dobu nejméně tří let, to znamená, že se při skladování nevulkanizovaných disperzí za uvedených podmínek po delší období nejméně tří let vlastnosti jak nevulkanizovaných disperzí tak i z nich po odstranění vody vzniklé elastomery nemění nebo se mění jen nepodstatně. Obzvláště konzistence vodných disperzí, mechanické vlastnosti a přilnavost elastomerů získaných z disperzí zůstávají po dlouhém skladování nevulkanizovaných disperzí za vyloučení přístupu vzduchu a při teplotě místnosti zachovány.

Vodné disperze podle vynálezu a rovněž z nich vznikající elastomery mají výhodu že nezapáchají a jsou považovány za toxikologicky nezávadné.

Vodné disperze podle vynálezu mají výhodu, že elastomery vznikající po odstranění vody mají zcela suché a nelepivé

povrchy. Lepivé povrchy vulkanizátů, které často vznikají z vodných disperzí založených na organopolysiloxanových pryskyřicích a také na akrylátové bázi mají totiž sklon ke zvýšenému špinění přilnutím částic špíny jako třeba prachu.

Vodné disperze organopolysiloxanů podle vynálezu vytvrzují na elastomery již při teplotě místnosti v průběhu krátké doby po odpaření podílu rozpouštědla, to znamená vody a případně organického rozpouštědla.

Vodné disperze podle vynálezu, obzvláště takové, které byly vyrobeny za použití polyvinylalkoholů mají výhodu, že se vytvrzují v tenkých vrstvách na transparentní elastomery.

Vodné disperze organopolysiloxanů podle vynálezu mohou používat pro všechny účely, pro které se doposud také používaly vodné disperze organopolysiloxanů. Mohou sloužit příkladně jako těsnicí hmoty, barvy, nátěrové systémy a jako elektricky izolující případně vodivé, hydrofobní systémy pro vytváření povlaků odpuzujících lepivé látky nebo jako základ, případně přísada k takovým systémům.

Vodné disperze podle vynálezu mají další výhodu, kdy na mnoha substrátech, jako příkladně papír, textil, minerální stavební hmoty, plastické hmoty, dřevo a mnoha dalších podkladech vytvářejí pevně ulpívající povlaky. Vytváření povlaků se přitom může provádět natíráním, naválcováním, ponořením nebo stříkáním.

Jako výhodná oblast aplikace se nabízí použití jako těsnicích hmot a materiálů k vytváření povlaků. Jako příklady lze uvést spárové těsnicí hmoty pro fasády a budovy

a pro zasklívání oken a dále použití jako těsnicí hmoty v sanitární oblasti. Příklady pro vytváření povlaků jsou mezi jiným nátěry a impregnace fasád, elastické fasádní barvy, povlaky na textil a tkaniny.

Příklady provedení vynálezu

V dále popsaných příkladech se vztahují všechny údaje na díly a procentní body, pokud není uvedeno jinak, na hmotnost. Všechny údaje o viskozitě se vztahují na teplotu 25 °C. Pokud není uvedeno jinak, provádí se následující příklady při tlaku okolní atmosféry, tedy asi 1000 hPa, a při teplotě místnosti, tedy asi při 22 °C, případně při teplotě, která se ustaví při smíchání reakčních složek při teplotě místnosti bez dodatečného ohřívání nebo chlazení.

Aminové číslo odpovídá číselně hodnotě, která odpovídá spotřebě 1-N HCl v ml při neutralizaci 1 g aminofunkční organokřemičité sloučeniny.

Vlastnosti elastomeru se zjišťují vždy podle následujících normovaných zkoušek :

Pevnost v tahu :	DIN 53504-85S1
Protažení do přetržení :	DIN 53504-85S1
Modul :	DIN 53504-85S1
Tvrdost Shore A :	DIN 53505-87
Pevnost proti šíření trhliny :	ASTM D624B-73

Používají se následující zkratky :

Me	methylový zbytek
Et	ethylový zbytek
Prop	propylový zbytek
Bu	butylový zbytek
Vi	vinylový zbytek
Ac	acetylový zbytek
Ph	fenylový zbytek

P ř í k l a d 1

500 g *alfa,omega*-dihydroxypolydimethylsiloxanu s viskozitou 80 000 mm²/s, 5 g ViSi(OMe)₃ a 5 g *alfa,omega*-dimethoxypoly(N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethylsiloxanu) o viskozitě 4000 mm²/s a aminovým číslem 12 se smísí s 30 g 75 % vodného roztoku natriumdodecylbenzensulfonátu (obchodně dodávaný pod označením "Marlon A 375" společností Hüls AG) a 75 g vody a s pomocí mísicího zařízení Ultra-Turrax se převede na disperzi. Po přidání 345 g srážené křídý se získá krémově měkká, hladká, trvale homogenní, nestékavá hmota s obsahem pevné látky 91 % a hodnotou pH 10, která se bez přístupu vzduchu plní do kartuší. Vlastnosti takto uložené disperze se nemění po dobu více jak 1 roku.

Z takto získané disperze organopolysiloxanů se připravuje 2 mm silný film tak, že se vodná disperze nanese na povrch z polytetrafluorethylenu (PTFE) a voda se nechá odpařit při teplotě místnosti. Vytvářející se suché elastické filmy se dva týdny po nanesení vyšetřují z hlediska jejich elastomerních vlastností. Údaje o jejich elastomerních vlastnostech jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 2

Způsob výroby popsany v příkladu 1 se opakuje s tím rozdílem, že se místo 5 g ViSi(OMe)_3 použijí v rozdílných násadách organokřemičité sloučeniny uvedené v tabulce 2 :

Tabulka 2

Příklad	Použitá organokřemičitá sloučenina
2a)	5 g ViSi(OEt)_3
2b)	5 g MeSi(OMe)_3
2c)	5 g PhSi(OMe)_3
2d)	5 g částečně hydrolyzované směsi Si(OEt)_4 z 10 % molových monomeru, 34 % molových $(\text{EtO})_3\text{SiO}_{1/2}$ -, 38 % molových $(\text{EtO})_2\text{SiO}$ - a 18 % molových $\text{EtOSiO}_{3/2}$ -jednotek
2e)	5 g $\text{H}_2\text{C=Me-COO-(CH}_2)_3\text{Si(OMe)}_3$

Po přidání 345 g srážené křídly ke každé z výše uvedených násad a) až e) se získá vždy krémově měkká, hladká, trvale homogenní, nestékavá hmota s obsahem pevné látky 91 % a hodnotou pH asi 10, která se bez přístupu vzduchu plní do kartuší. Vlastnosti každé z takto uložených disperzí se nemění po dobu více jak 1 roku.

Z takto získané disperze organopolysiloxanů se připravuje 2 mm silný film tak, že se vodná disperze nanese na povrch z polytetrafluorethylenu (PTFE) a voda se nechá odpařit při teplotě místnosti. Vytvářející se suché elastické filmy

se dva týdny po nanesení vyšetřují z hlediska jejich elastomerních vlastností. Údaje o jejich elastomerních vlastnostech jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 3

Způsob výroby popsáný v příkladu 1 se opakuje s tím rozdílem, že se místo 30 g 75 % vodného roztoku natriumdodecylbenzensulfonátu použijí v rozdílných násadách sloučeniny případně směsi uvedené v tabulce 3.

Tabulka 3

Příklad	Použité sloučeniny případně směsi
3a)	30 g směsi 1 : 1 75 % vodného roztoku natrium dodecylbenzensulfonátu a 80 % vodného roztoku polyethylenglykol-(10)-isotridecyletheru (obchodně dodávaný pod jménem "Arlypon IT 10" fou Grünau)
3b)	30 g 80 % vodného roztoku polyethylenglykol-(10)-isotridecyletheru
3c)	30 g směsi nonylfenolpolyethylenglyko(15)-etheru (obchodně dodávaný pod jménem "Arkopal N-150" fou Hoechst AG) a nonylfenolpolyethylenglyko(5)etheru (obchodně dodávaný pod jménem "Arkopal N-050" fou Hoechst AG) ve hmotnostním poměru 3 : 1

Po přidání 345 g srážené křídý ke každé z výše uvedených násad a) až c) se získá vždy krémově měkká, hladká, trvale homogenní, nestékavá hmota s obsahem pevné látky 91 % a hodnotou pH asi 10, která se bez přístupu vzduchu plní do kartuší. Vlastnosti každé z takto uložených

disperzí se nemění po dobu více jak 1 roku.

Z takto získané disperze organopolysiloxanů se připravuje 2 mm silný film tak, že se vodná disperze nanese na povrch z polytetrafluorethylenu (PTFE) a voda se nechá odpařit při teplotě místnosti. Vytvářející se suché elastické filmy se dva týdny po nanesení vyšetřují z hlediska jejich elastomerních vlastností. Údaje o jejich elastomerních vlastnostech jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 4

200 g *alfa,omega*-dihydroxypolydimethylsiloxanu s viskozitou $80\,000\text{ mm}^2/\text{s}$, 5 g ViSi(OMe)_3 a 10 g 3-(2-aminoethylamino)propyl-funkčního polydimethylsiloxanu o viskozitě $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ a aminovým číslem 0,3 (obchodně dodávaný pod označením "Finish VR 1300" společností Wacker Chemie GmbH) se smísí s 2 g *alfa,omega*-di-methoxypoly(N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethylsiloxanu) o viskozitě $4000\text{ mm}^2/\text{s}$ a aminovým číslem 12, 20 g vody a 50 g 10 % vodného roztoku polyvinylalkoholu o molekulové hmotnosti $85\,000\text{ g/mol}$ a číslem zmýdelnění 240 (obchodně dodávaný pod značkovým názvem "Polyviol" W 30/240 fou Wacker Chemie GmbH a s pomocí mísicího zařízení Ultra-Turrax se převede na disperzi. Získá se bílá, krémově měkká, hladká, trvale homogenní, nestékavá hmota s obsahem pevné látky 84 % a hodnotou pH 7,5, která se bez přístupu vzduchu plní do kartuší. Vlastností takto uložené disperze se nemění po dobu více jak 1 roku. Vulkanizovaný produkt je transparentní.

Z takto získané disperze organopolysiloxanů se připravuje 2 mm silný film tak, že se vodná disperze nanese na povrch z polytetrafluorethylenu (PTFE) a voda se nechá odpařit

při teplotě místnosti. Vytvářející se suché elastické filmy se dva týdny po nanesení vyšetřují z hlediska jejich elastomerních vlastností. Údaje o jejich elastomerních vlastnostech jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 5

Způsob výroby popsany v příkladu 1 se opakuje s tím rozdílem, že se místo 5 g 5 g *alfa,omega*-di-methoxypoly(N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyilsiloxanu) použijí vždy v rozdílných násadách organokřemičité sloučeniny obsahující bázeický dusík uvedené v tabulce 4 :

Tabulka 4

Příklad	Použitá organokřemičitá sloučenina
5a)	5 g 50 % vodného roztoku N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyilsilanolátu draselného (vyrobeného podle výše citované německé přihlášky P43 40 400.6)
5b)	5 g N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldi-methoxysilanu (obchodně dodávaný pod označením "Silan GF 95" fou Vacker Chemie GmbH)
5c)	5 g N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilanu (obchodně dodávaný pod označením "Silan GF 91" fou Vacker Chemie GmbH)
5d)	5 g silikonového oleje s koncovými skupinami trimethylsiloxo-, sestávajícího z jednotek dimethylsiloxo- a aminopropylmethyilsiloxo- s viskozitou 30 mm ² /s a aminovým číslem 2,5

Po přidání 345 g srážené křídý ke každé z výše uvedených násad a) až d) se získá vždy krémově měkká, hladká, trvale homogenní, nestékavá hmota s obsahem pevné látky 91 % a hodnotou pH asi 10, která se bez přístupu vzduchu plní do kartuší. Vlastnosti každé z takto uložených disperzí se nemění po dobu více jak 1 roku.

Z takto získané disperze organopolysiloxanů se připravuje 2 mm silný film tak, že se vodná disperze nanese na povrch z polytetrafluorethylenu (PTFE) a voda se nechá odpařit při teplotě místnosti. Vytvářející se suché elastické filmy se dva týdny po nanesení vyšetřují z hlediska jejich elastomerních vlastností. Údaje o jejich elastomerních vlastnostech jsou uvedeny v tabulce 1.

S r o v n á v a c í p ř í k l a d 1

Způsob výroby popsany v příkladu 1 se opakuje s tím rozdílem, že se místo 5 g 5 g *alfa,omega*-di-methoxypoly(N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyilsiloxanu) použijí vždy v rozdílných násadách bázecké sloučeniny, které jsou uvedené v tabulce 5 :

Tabulka 5

Srovnávací příklad	Použitá bázeická sloučenina
V1a)	5 g 2-amino-2-methylpropanol
V1b)	5 g 2-aminoethanol
V1c)	5 g ethylendiamin
V1d)	5 g hexylamin
V1e)	5 g 50 % vodný roztok hydroxidu draselného
V1f)	5 g uhličitanu guanidinu

Po přidání 345 g srážené křídý ke každé z výše uvedených násad Va) až Vf) se získá vždy krémově měkká, hladká, trvale homogenní, nestékavá hmota s obsahem pevné látky 91 % a hodnotou pH asi 10, která se bez přístupu vzduchu plní do kartuší.

Disperze ze srovnávacích příkladů V1a, V1d, V1e a V1f v průběhu 3 dní zatuhává v kartuších, to znamená disperze se stává nehomogenní a dělí se a v kartuši se již vytvářejí nežádoucí elastické podíly. Disperze jsou nepoužitelné. Z těchto hmot se proto nemohly vyrobit folie k mechanickým zkouškám.

Z disperzí organopolysiloxanů z násad V1b a V1c se připravuje vždy 2 mm silný film tak, že se vodná disperze nanese na povrch z polytetrafluorethylenu (PTFE) a voda se nechá odpařit při teplotě místnosti. Dokonce ani po době více jak jednoho měsíce nevznikly elastické folie, které by

bylo možné měřit.

P ř í k l a d 6

Způsob výroby popsany v příkladu 1 se opakuje s tím rozdílem, že se místo 345 g srážené křídý použije 800 g srážené křídý. Získané krémové, homogenní, nestékavé hmoty mají pH hodnotu 10 a obsah pevné látky 95,6 %.

Z takto získané disperze organopolysiloxanů se připravuje 2 mm silný film tak, že se vodná disperze nanese na povrch z polytetrafluorethylenu (PTFE) a voda se nechá odpařit při teplotě místnosti. Vytvářející se suché elastické filmy se dva týdny po nanesení vyšetřují z hlediska jejich elastomerních vlastností. Údaje o jejich elastomerních vlastnostech jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Sloupec A znamená Pevnost v tahu (N/mm^2)

B Protážení do přetržení (%)

C Modul (N/mm^2)

D Tvrdost Shore A

E Pevnost proti šíření trhliny (N/mm)

Pokus	A	B	C ¹⁾	D	E
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)	0,5	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
V1a)	zatuhá v kartuši				
V1b)	nedochází k vulkanizaci				
V1c)	nedochází k vulkanizaci				
V1d)	zatuhá v kartuši				
V1e)	zatuhá v kartuši				
V1f)	zatuhá v kartuši				
6	0,6	370	0,4	23	5,3

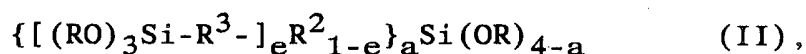
¹⁾ pevnost v tahu při 100 % protažení

ŘÍDÍ. MNOH VŠETĚČKA
MNOHOM
120 00 PŘÍPADA 2. PŘÍPADA 2

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vodné disperze organopolysiloxanů, které neobsahují organické sloučeniny přechodových kovů a organické sloučeniny kovů III., IV. a V. hlavní skupiny, které se mohou vyrábět za použití výchozích látek

- A) organopolysiloxanů obsahujících skupiny schopné kondenzace,
- B) organokřemičité sloučeniny vzorce



kde

- R může být stejný nebo rozdílný a znamená vodíkový atom nebo alkylový zbytek s 1 až 6 uhlíkovými atomy,
- R² může být stejné nebo rozdílné a znamená uhlovodíkové zbytky vázané SiC-vazbou s 1 až 18 uhlíkovými atomy, které jsou případně substituovány halogenovými atomy, etherovými skupinami, esterovými skupinami, epoxidovými skupinami, merkaptoskupinami, kyanovými skupinami nebo (poly)glykolovými zbytky, přičemž posledně jmenované jsou vybudovány z oxyethylenových a/nebo oxypropylenových jednotek a
- R³ může být stejný nebo rozdílný a znamená dvojmocný uhlovodíkový zbytek,

a znamená 0 nebo 1 a
e znamená 0 nebo 1,

a/nebo jejich dílčí hydrolyzáty s nejvýše 8 křemíkovými
atomy a

(C) organokřemičité sloučeniny obsahující bázeický dusík.

2. Vodné disperze podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako organopolysilo-
xany obsahující skupiny schopné kondenzace (A) se použijí
organopolysiloxany vzorce



kde

R^1 může být stejný nebo rozdílný a znamená uhlovodíkové
zbytky vázané SiC-vazbou s 1 až 18 uhlíkovými atomy,
které jsou případně substituovány halogenovými atomy,
etherovými skupinami, esterovými skupinami, epoxido-
vými skupinami, merkaptoskupinami, kyanovými skupinami
nebo (poly)glykolovými zbytky, přičemž posledně
jmenované jsou vybudovány z oxyethylenových a/nebo
oxypropylenových jednotek a

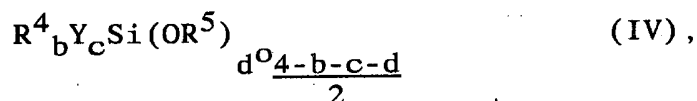
n je celé číslo velikosti nejméně 30.

3. Vodné disperze podle nároku 1 nebo 2,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se v případě zbytku
 R^2 jedná o methylový, ethylový, vinylový a fenylový zbytek.

4. Vodné disperze podle jednoho nebo několika nároků
1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m,

že organokřemičitá sloučenina (B) se použije v množství 0,01 až 50 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů organopolysiloxanu (A), obsahujícího skupiny schopné kondenzace.

5. Vodné disperze podle jednoho nebo několika nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako sloučenina obsahující bázičský dusík (C) se použije sloučenina sestávající z jednotek vzorce



kde

R^4 může být stejný nebo rozdílný a znamená jednomocný organický zbytek vázaný SiC-vazbou, neobsahující bázičský dusík,

R^5 může být stejný nebo rozdílný a znamená vodíkový atom, alkylový zbytek, kation alkalického kovu, amoniiovou nebo fosfoniovou skupinu,

Y může být stejný nebo rozdílný a znamená jednomocný zbytek vázaný SiC-vazbou, obsahující bázičský dusík,

b je 0, 1, 2 nebo 3,

c je 0, 1, 2, 3 nebo 4 a

d je 0, 1, 2 nebo 3,

s tím, že součet b , c a d je menší nebo roven 4 a v každé molekule je přítomen nejméně jeden zbytek Y.

6. Vodné disperze podle jednoho nebo několika nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se složka (C) použije v takovém množství, že obsah bázeického dusíku činí 0,01 až 5 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů organopolysiloxanu (A), obsahujícího skupiny schopné kondenzace.

7. Vodné disperze podle jednoho nebo několika nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se emulgátor (D) použije v množství 0,5 až 10 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů organopolysiloxanu (A), obsahujícího skupiny schopné kondenzace.

8. Způsob výroby vodných disperzí organopolysiloxanů podle jednoho nebo několika nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se spolu smísí a dispergují

(A) organopolysiloxan obsahující skupiny schopné kondenzace,

(B) organokřemičitá sloučenina vzorce (II) a případně emulgátor (D) a případně přísady (F) a následně se zapracují sloučeniny obsahující bázeický dusík (C) a případně plniva (E).

9. Způsob výroby elastomerů z vodných disperzí podle jednoho nebo několika nároků 1 až 7 nebo vyrobený způsobem podle nároku 8 odstraněním vody.

10. Použití vodných disperzí podle jednoho nebo několika nároků 1 až 7 nebo vyrobených způsobem podle nároku 8 jako těsnicích hmot a hmot pro vytváření povlaků.

Dr. Miloš Všecká v.r.