

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

71 486

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.01.1970 (P. 138 341)

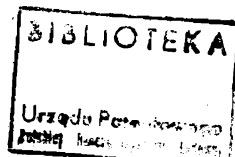
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 23.09.1974

Kl. 8k,3

MKP 006m 15/66



Twórcy wynalazku: Danuta Zawistowska, Paweł Rościszewski, Kazimiera Bartosiak
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Silikonowy środek do impregnacji wodoodpornej

Przedmiotem wynalazku jest silikonowy środek do wodoodpornej, przewiewnej impregnacji tkanin z włókien sztucznych, zwłaszcza poliestrowych, poliakrylonitrylowych, poliamidowych, z jedwabiu naturalnego i wiskozowego oraz z bawełny. Środek ten może być również wykorzystany do wodoodpornej impregnacji papierów, materiałów sproszkowanych, szkła i ceramiki.

Zapotrzebowanie przemysłu tekstylnego na środki do impregnacji tkanin jest bardzo duże. Środki te stosowane są, zwłaszcza w przemyśle bawełnianym do wykańczania poliestrowo-bawełnianych tkanin płaszczowych oraz w przemyśle tkanin jedwabnych i dekoracyjnych do wykańczania poliamidowych tkanin na płaszcze przeciwdeszczowe, namioty i odzież sportową.

Do niektórych zastosowań nadają się środki impregnacyjne w rozpuszczalnikach. Jednak dużo wygodniejsze w użyciu, a w niektórych wypadkach nawet niezastąpione, są emulsje wodne.

Wiadomo, że podstawowym składnikiem silikonowych emulsji impregnacyjnych są oleje metylowodorosilikonowe o budowie przedstawionej wzorem I. Oleje takie otrzymuje się przez hydrolizę mieszaniny metyldwuchlorosilanu ($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$) z dwumetyldwuchlorosilanem ($(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$) w warunkach umożliwiających powstanie liniowych polisiloksanów. Polisiloksany te w stosunkowo niskich temperaturach ulegają sieciowaniu kosztem wiązań Si-H , dając nierozpuszczalne żywice o znacznej hydrofobowości. Z uwagi na stosowane monomery oraz proces produkcyjny, oleje metylowodorosilikonowe są stosunkowo drogie, co tym samym rzutuje na cenę otrzymanych z nich emulsji. Ponadto ujemną cechą emulsji olejów metylowodorosilikonowych jest usztywnianie tkanin.

Dla zwiększenia elastyczności powłok impregnacyjnych stosowane są dodatki ciekłych polidwumetylosiloksanów o średnich lepkościach (kilkaset cSt) lub polidwumetylosiloksanoli o dużych lepkościach (kilka tysięcy do kilkudziesięciu tysięcy sSt). Polidwumetylosiloksany wprawdzie zwiększają elastyczność powłok, lecz nie wykazują tak dużej hydrofobowości, jak oleje metylowodorosilikonowe. Polidwumetylosiloksanole o dużych lepkościach nie tylko zwiększają elastyczność powłok, lecz także – dzięki obecności reaktywnych grup Si-OH , które mogą wchodzić w reakcję z grupami Si-H olejów metylowodorosilikonowych – poprawiają ich własności hydrofobowe. Wadą polidwumetylosiloksanoli o dużych lepkościach jest jednak wysoka cena, wynikająca

z procesu produkcji takich olejów. Ponadto zemulgowanie olejów o tak dużych lepkościach następuje z poważnymi trudnościami.

Celem wynalazku jest tani środek silikonowy w formie emulsji wodnej, odpowiedni do impregnacji tkanin, nie wymagających długiego wygrzewania materiałów, zwłaszcza tkanin z włókien sztucznych, jedwabiu i bawełny, papierów, a także szkła i ceramiki, powodujący znaczne obniżenie wodochłonności i nie usztywniający impregnowanych materiałów.

Stwierdzono, że środek taki można otrzymać mieszając w odpowiednim stosunku olej metylowodorosilikonowy z tanim surowym olejem dwumetylosilikonowym o lepkości 300 ± 150 cSt, nie zawierającym lotnych polidwumetylocyklosiloksanów i posiadającym odpowiednią zawartość reaktywnych grup silanolowych. Surowy olej dwumetylosilikonowy otrzymuje się przez hydrolizę i polikondensację dwumetylodwuchlorosilanu $((\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2)$. Jest on zasadniczo półproduktem do dalszych syntez. Mieszanie olejów w stosunku od 0,5 do 5 części wagowych oleju metylowodorosilikonowego na 1 część wagową surowego oleju dwumetylosilikonowego emulguje się wodą z dodatkiem odpowiednich emulgatorów niejonowych i stabilizatorów, zapewniających pożądaną trwałość emulsji podczas przechowywania oraz w kąpielach impregacyjnych.

Dla przyspieszenia procesu polikondensacji (sieciowania) na impregnowanych materiałach w podwyższonych temperaturach należy dodać do kąpeli przygotowanej z opisanej wyżej emulsji silikonowej niewielkie ilości wodnej emulsji związków cyno- i/lub cynkoorganicznych, będących solami kwasów tłuszczowych, zawierających od 8 do 12 atomów węgla.

W przeciwieństwie do olejów metylowodorosilikonowych, w których polikondensacja zachodzić może wyłącznie kosztem grup Si-H, wzór II, w opracowanym środku możliwe są dwa sposoby wiązania cząsteczek olejów, wzór III. Sposób według III tłumaczy większą elastyczność otrzymywanych powłok.

W mieszaninie oleju metylowodorosilikonowego, i surowego oleju dwumetylosilikonowego reakcja grup Si-H z grupami Si-OH zachodzi już w temperaturze pokojowej, przy czym szybkość jej rośnie ze zmniejszaniem się kwasowości środowiska ($\text{pH} > 6$). Stopniowe wydzielanie wodoru powoduje znaczne obniżenie własności hydrofobizacyjnych emulsji. Stwierdzono, że zastosowanie środków stabilizujących, a zwłaszcza niskowrzących aldehydów alifatycznych (np. aldehydu propionowego) oraz kwasu octowego, w ilościach zapewniających zwiększenie kwasowości środowiska do $\text{pH} 4-5$, zmniejsza reaktywność wiązania Si-H i zapobiega wydzielaniu się większych ilości wodoru, zapewniając odpowiednią trwałość emulsji podczas przechowywania i w kąpielach impregacyjnych.

Sposób otrzymywania emulsji i katalizatorów ilustrują przykłady I i II.

P r z y k ł a d I. Silikonowy środek do impregnacji wodoodpornej otrzymano przez zemulgowanie:

15 cz. oleju metylowodorosilikonowego o lepkości 150 cSt i zawartości czynnego wodoru około 0,6%,
15 cz. surowego oleju dwumetylosilikonowego o lepkości 400 cSt i zawartości grup silanolowych 0,3%,
1 cz. lodowatego kwasu octowego,
0,2 cz. aldehydu propionowego,
1,2 cz. polialkoholu winylowego,
66,8 cz. wody.

Katalizator polikondensacji otrzymano przez zemulgowanie:

30 cz. dwubutyldwulaurynianu cyny,
1 cz. polialkoholu winylowego,
67 cz. wody.

Do impregnacji tkanin poliestrowo-bawełnianych zastosowano kąpiel zawierającą 2% emulsji i 2% (w przeliczeniu na emulsję) katalizatora polikondensacji. Zaimpregnowane tkaniny suszono 5 minut w temperaturze 110°C i dogrzewano w temperaturze $150 \pm 10^\circ\text{C}$ przez 5 minut. Poniżej podano niektóre własności zaimpregnowanych tkanin:

Wodochłonność po krótkotrwałym zanurzeniu w wodzie oznaczona metodą wagową (zgodnie z PN-64/P-04734)	7-9%
Obniżenie wodochłonności w stosunku do tkaniny nieimpregnowanej	80-85%
Wodoszczelność oznaczona penetrometrem	

przed praniem	180-200 mm sł.w.
po pięciu praniach na mokro	210-220 mm sł.w.

P r z y k ł a d II. Silikonowy środek do impregnacji wodoodpornej otrzymano przez zemulgowanie:

20 cz. oleju metylowodorosilikonowego o lepkości 180 cSt i zawartości czynnego wodoru około 0,55%,
10 cz. surowego oleju dwumetylosilikonowego o lepkości 150 cSt i zawartości grup silanolowych 2,3%,
1 cz. lodowatego kwasu octowego
0,25 cz. aldehydu propionowego

1 cz. polialkoholu winylowego

66,75 cz. wody

Katalizator polikondensacji otrzymano przez zemulgowanie:

15 cz. oktenianu cynku

5 cz. oktenianu cyny

16 cz. toluenu

1 cz. polialkoholu winylowego

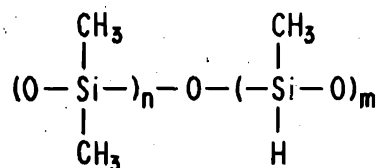
61 cz. wody

Do impregnacji tkanin poliamidowych zastosowano kąpiel zawierającą 1% emulsji i 1,5% (w przeliczeniu na emulsję) katalizatora polikondensacji. Warunki impregnacji jak w przykładzie I. Uzyskano obniżenie wodochłonności o 92%.

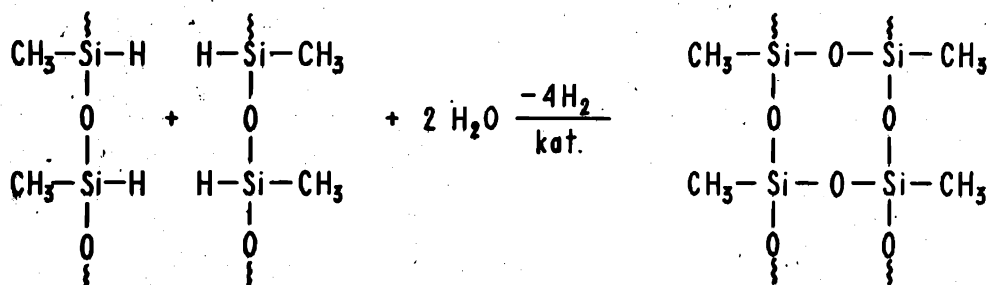
Zastrzeżenie patentowe

Silikonowy środek do wodoodpornej, przewiewnej impregnacji tkanin z włókien sztucznych, jedwabiu i bawełny, a także do wodoodpornej impregnacji papierów, materiałów sproszkowanych, szkła i ceramiki w postaci emulsji wodnej, zawierający jako stabilizatory niskowrzące aldehydy alifatyczne, w którym substancją czynną jest mieszanina oleju metylowodorosilikonowego i oleju dwumetylosilikonowego zawierającego grupy silanolowe, i wymagający przed użyciem dodania katalizatora w postaci emulsji wodnej związków cyno- i/lub cynkoorganicznych, znamienny tym, że substancja czynna zawiera na 1 g część wagową oleju dwumetylosilikonowego o lepkości 300 ± 150 cSt i zawartości grup silanolowych od 0,05 do 3%, 0,5–5 części wagowych oleju metylowodorosilikonowego, a stabilizator składa się z mieszaniny kwasu octowego w ilości zapewniającej kwaśny odczyn emulsji oraz niskowrzących aldehydów alifatycznych, przy czym ilość stabilizatora nie przekracza 1% w stosunku do substancji czynnej.

WZÓR I



WZÓR II



WZÓR III

