



F1000112371B



SUOMI – FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 112371 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

28.11.2003

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08F 283/12

(21) Patentihakemus - Patentansökning

943483

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

22.07.1994

(24) Alkuperä - Löpdag

22.07.1994

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

24.01.1995

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet

23.07.1993 FR 9309095 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Rhône-Poulenc Chimie, 25 Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Canivenc, Edith, 133, Avenue des Frères Lumière, 69008 Lyon, RANSKA, (FR)

2 •Richard, Joël, Résidence Mermoz, 15, rue Marie-Amélie, 60500 Chantilly, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab
Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimi - Uppfinningens benämning

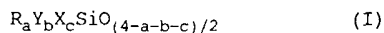
Oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaanien vesidispersiot, menetelmä niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttö kovettuvien silikonikoostumusten valmistamiseen
Vattendispersioner av ympnade funktionaliserade polyorganosiloxaner, ett förfarande för deras framställning samt deras användning till framställning av härdande silikonkompositioner

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 541395 A1, GB 1149935 A, US 3575910 A, WO 90/10665 A1

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena ovat reaktiiviset stabiilit vesidispersiot, jotka muodostuvat oksastetuista funktionalisoiduista polyorganosiloksaaneista, jotka on johdettu vähintään yhdestä etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeeristä, joka voi polymeroitua radikaalisesti, sekä funktionalisoidusta polyorganosiloksaanista, joka sisältää samanlaisia tai erilaisia kaavan (I) yksiköitä:



jossa kaavassa: symbolit R ovat alkyyl-, alkenyyl-, aryyli- tai aralkyyliryhmä, - symbolit X ovat vetyatomi tai reaktiivinen funktionaalinen ryhmä, joka on sitoutunut piiatomiin Si-C tai Si-O-C -sidoksella, - symbolit Y ovat etyleenisesti tyydyttymätön hiilivetyjäännös, joka liittyy piiatomiin kaavan (I) yksikössä Si-C -sidoksella ja voi reagoida sanotun yhden tai useamman etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa radikaalisesti,

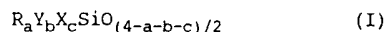
- a, b ja c ovat 0, 1, 2 tai 3

- a + b + c = 0, 1, 2 tai 3,

SiO_{4/2} -yksiköiden osuus on alle 30 mooli%, kaavan (I) sellaisen yksiköiden, joissa piiatomissa on funktionaalinen X-ryhmä ja/tai Y-jäännös, lukumäärä on sellainen, että mainitut polyorganosiloksaanit sisältävät - vähintään 5 milliekvivalenttia, edullisesti 10-500 milliekvivalenttia funktionaalisia ryhmiä X per 100 g kaavan (I) polyorganosiloksaania,

- vähintään 5 milliekvivalenttia, edullisesti 10-500 milliekvivalenttia jäännöksiä Y per 100 g kaavan (I) polyorganosiloksaania. Keksinnön kohteena on myös oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaanien vesidispersioiden käyttö valmistettaessa silikonikoostumuksia, jotka kovettuvat kuumuuden, säteilyn tai elektronisuihkujen vaikutuksesta ja/tai katalysaattorin avulla.

Uppfinningen avser reaktiva stabila vattendispersjoner som formas av ymppade kopolymerenheter som har derivats av åtminstone en etyleniskt omättad monomer som kan polymereras radikalärt samt av en funktionaliserad polyorganosiloxan innehållande lika eller olika enheter med formeln (I)



i vilken symboler R representerar alkyl-, alkenyl-, aryl- eller aralkylgrupp,

- symbolerna X representerar väteatom eller en reaktiv funktional grupp som är bunden till en kiselatom med Si-C eller Si-O-C -bindning,

-symbolerna Y är en etyleniskt omättad kolväterest bunden till en kiselatom i enheter med formel (I) med Si-C -bindning och kan reagera radikalärt med nämnda en eller flere etyleniskt omättade monomerer,

- a, b och c är 0, 1, 2 eller 3,

- a + b + c = 0, 1, 2 eller 3,

mängden av $SiO_{4/2}$ -enheter är under 30 mol%,

- antalet enheter med formel (I) i vilka kiselatomen har en funktional X-grupp och/eller Y-rest är sådan att de nämnda polyorganosiloxaner innehåller

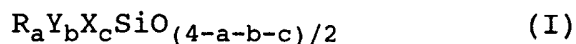
- åtminstone 5 milliekvivalent, företrädesvis 10-500 milliekvivalent funktionala grupper X per 100 g av polyorganosiloxaner med formeln (I),

- åtminstone 5 milliekvivalent, företrädesvis 10-500 milliekvivalent funktionala rester Y per 100 g av polyorganosiloxaner med formeln (I). Uppfinningen avser även användningen av vattendispersjoner av ymppade funktionaliserade polyorganosiloxaner till framställning av silikonkompositioner som hårdnar under värme, radiation eller elektronstrålar och/eller med hjälp av en katalysator.

Oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaanien vesi-dispersiot, menetelmä niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttö kovettuvien silikonikoostumusten valmistamiseen - Vattendispersjoner av ympnade funktionaliserade polyorganosiloxaner, ett
 5 förfarande för deras framställning samt deras användning till framställning av härdande silikonkompositioner

Tämän keksinnön kohteena ovat stabiilit reaktiiviset vesi-
 10 dispersiot, joissa on funktionalisoituja polyorganosiloksaaneja, jotka on oksastettu polymeeriyksiköillä, jotka on johdettu etyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereistä, jotka voivat polymeroitua radikaalisesti, menetelmä näiden vesidispersioiden valmistamiseen samoin kuin niiden käyttö kovettuvien silikonikoostumusten valmistukseen.
 15

Keksinnön kohteena oleville oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaanien stabiileille reaktiivisille vesidispersioille on tunnusomaista, että sanotut oksastetut funktionalisoidut polyorganosiloksaanit muodostuvat oksastetuista kopolymeeriyksiköistä, jotka on johdettu vähintään yhdestä etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeeristä, joka voi polymeroitua radikaalisesti, sekä funktionalisoidusta polyorganosiloksaanista, joka sisältää samanlaisia tai erilaisia kaavan (I) yksiköitä:
 20
 25



jossa kaavassa:

- 30 - symbolit R ovat samanlaiset tai erilaiset ja ovat ryhmä C₁-C₁₈ alkyyli, C₂-C₂₀ alkenyyli, C₆-C₁₂ aryyli tai aralkyyli, mahdollisesti substituoituna halogeeniatomeilla (erityisesti fluori),
- symbolit X ovat samanlaiset tai erilaiset ja ovat vetyatomi
 35 tai reaktiivinen funktionaalinen ryhmä, joka on sitoutunut piiatomiin Si-C tai Si-O-C -sidoksella,

- symbolit X ovat samanlaiset tai erilaiset ja ovat vetyatomi tai reaktiivinen funktionaalinen ryhmä, joka on sitoutunut pii-atomiin Si-C tai Si-O-C -sidoksella,

5 - symbolit Y ovat samanlaiset tai erilaiset ja ovat etyleenisesti tyydyttymätön hiilivetyjäännös, joka voi sisältää yhden tai useamman heteroalkuaineen O tai N, jäännös, joka liittyy piiatomiin kaavan (I) yksikössä Si-C -sidoksella ja voi reagoida radikaalisesti sanotun yhden tai useamman etyleenisesti
10 tyydyttymättömän monomeerin kanssa,

- $\underline{a}$, $\underline{b}$ ja $\underline{c}$ ovat 0, 1, 2 tai 3,

- $\underline{a} + \underline{b} + \underline{c} = 0, 1, 2 \text{ tai } 3$,

15 $\text{SiO}_{4/2}$ -yksiköiden osuus on alle 30 mooli%,

kaavan (I) sellaisten yksiköiden, joissa piiatomissa on funktionaalinen X-ryhmä ja/tai Y-jäännös, lukumäärä on sellainen, että mainitut polyorganosiloksaanit sisältävät

20

- vähintään 5 milliekvivalenttia, edullisesti 10-500 milliekvivalenttia funktionaalisia ryhmiä X per 100 g kaavan (I) polyorganosiloksaania,

25

- vähintään 5 milliekvivalenttia, edullisesti 10-500 milliekvivalenttia jäännöksiä Y per 100 g kaavan (I) polyorganosiloksaania.

Etyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereistä, joista mainitut
30 funktionalisoidut oksastetut polyorganosiloksaanit johdetaan voidaan mainita muun muassa tyypit:

- tyydyttyneiden karboksyylihapojen monoetyleenisesti tyydyttymättömät esterit (esimerkiksi vinyyliasetatti, propionaatti, butyraatti, stearaatti, bentsoaatti),

5 - monoetyleenisesti tyydyttymättömien karboksyylihapojen tyydyttyneet esterit ja amidit (esimerkiksi C_1 - C_{20} alkyyliakrylaatit ja -metakrylaatit kuten metyyli, butyyli, heptyyli, propyyli, heptadekanyyli, akryyliamidi, metakryyliamidi),

10 - monoetyleenisesti tyydyttymättömät nitriilit (esimerkiksi akrylonitriili, metakrylonitriili),

- monoetyleenisesti tyydyttymättömät karboksyylihapot (esimerkiksi akryylihapo, metakryylihapo, itakonihapo, maleiinihapo),
15 po),

- monoetyleenisesti tyydyttymättömien karboksyylihapojen hydroksialkyyli- tai aminoalkyyliesterit (esimerkiksi hydroksietyyliakrylaatti, hydroksipropyyliakrylaatti, 2-aminoetyyli-
20 metakrylaatti),

- vinyyliaromaattiset monomeerit (esimerkiksi styreeni, vinyylitolueeni),

25 - disyklopentadienyliakrylaatti tai -metakrylaatti.

Kaavan (I) radikaaleista R voidaan mainita metyyli- etyyli-, oktyyli-, trifluoripropyyli-, vinyyli-, heksenyli- ja fenyyli-ryhmät. Edullisesti vähintään 80 mooli% radikaaleista R on
30 metyyli-ryhmä.

"Reaktiivisella funktionaalisella ryhmällä" tarkoitetaan kaikkia funktionaalisia ryhmiä, jotka pystyvät reagoimaan kemiallisesti esimerkiksi addition, polyaddition, kondensaation, poly-

kondensaation, dehydrogenopolykondensaation avulla, mahdollisesti kuumuutta, säteilyä tai elektronisuihkuja käyttäen ja/tai katalysaattorin avulla.

5 Esimerkkeinä reaktiivisista funktionaalisista ryhmistä X voidaan mainita:

- vetyfunktionaalinen ryhmä,

10 - sekä hiilivetyryhmät, jotka voivat sisältää 1-20 hiiliatomia tyyppiä:

- alkenyyli- tai sykloalkenyyli- kuten esimerkiksi vinyyli, 3-butenyyli, 5-heksenyyli, 9-dekenyyli, 10-undekenyyli, 5,9-deka-

15 dienyyli, 6,11-dodekadienyyli, syklopentadienyyli, disyklopentadienyyli,

- hydroksifunktionaaliset kuten esimerkiksi 3-hydroksipropyyli ja 3-(2-hydroksietoksi)propyyli,

20 - epoksifunktionaaliset kuten esimerkiksi 3-glysidoksipropyyli, 4-etaanidiyyli (1,2-epoksisykloheksyyli),

- alkoksifunktionaaliset kuten esimerkiksi metoksi, etoksi,

25 butoksi ja oktyylioksi,

- aryylioksifunktionaaliset kuten esimerkiksi fenyylioksi,

- asyylioksifunktionaaliset kuten esimerkiksi asetoksi,

30 - alkenyylikarbonyylioksifunktionaaliset kuten esimerkiksi akryylioksi ja metakryylioksi.

Esimerkkeinä jäännöksistä Y voidaan mainita muun muassa ryhmät -Y-Y', jossa

. y on moniarvoinen hiilivetyradikaali, joka voi sisältää yhden tai useamman heteroalkuaineen O tai N, esimerkiksi suorat tai haarautuneet C₁-C₁₈ alkyleeniryhmät, mahdollisesti jatkettuna kaksiarvoisilla jäännöksillä tyyppiä:

- eteeniamiini tai polyeteeniamiini,

10

- C₁-C₃ oksialyleeni tai polyoksiaalkyleeni, mahdollisesti substituoituna hydroksiradikaalilla,

- hydroksisykloheksyleeni.

15

. Y on etyleenisesti tyydyttymätön radikaali tyyppiä:

- alkenyylikarbonyylioksi kuten esimerkiksi akryylioksi ja metakryylioksi.

20

Esimerkkeinä radikaaleista y voidaan mainita:

-CH₂- - (CH₂)₂- - (CH₂)₃- -CH₂-CH (CH₃)-CH₂-

25

- (CH₂)₃-NH-CH₂-CH₂- - (CH₂)₃-OCH₂- - (CH₂)₃-(OCH₂-CH₂)₂₉-

- (CH₂)₃[O-CH₂-CH (CH₃)]- - (CH₂)₃-OCH₂CH (OH) CH₂-

- (CH₂)₂-C₆H₉ (OH) -

30

Mainitut kaavan (I) yksiköitä sisältävät polyorganosiloksaanit voivat olla lineaarisia polymeerejä, jotka voivat sisältää enimmillään 50 paino% haarautumia (muuta yksiköitä kuin yksi-

köitä "D), syklisiä polymeerejä tai kolmiulotteisia polymeerejä (hartseja).

Keksinnön kohteena olevien stabiilien reaktiivisten dispersioi-
5 den kiintoainepitoisuus on tavallisesti luokkaa 5-60 paino%,
edullisesti luokkaa 25-50 paino%.

Keksinnön kohteena olevat vesidispersiot voidaan saada radikaalipolymeroinnilla vesiemulsiossa tai mikrosuspensiossa vähin-
10 tään yhdestä etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeeristä kun
läsnä on funktionalisoitua polyorganosiloksaania, joka sisältää
samanlaisia tai erilaisia kaavan (I) yksiköitä.

Yhden tai useamman etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin ja
15 toisaalta funktionalisoidun polyorganosiloksaanin määrien
painosuhteet voivat olla: yksi tai useampi monomeeri / polyor-
ganosiloksaani luokkaa 98-50 / 2-50, edullisesti luokkaa 95-75
/ 5-25.

20 Polymerointireaktio toteutetaan kun läsnä on emulgoivia aineita
ja radikaalipolymerointi-initiaattoria.

Yksin tai seoksina käytettävistä emulgointiaineista voidaan
mainita perinteiset anioniset aineet kuten rasvahappojen suo-
25 lat, alkyylisulfaatit, alkyylisulfonaatit, alkyyliaryylisul-
fonaatit, sulfosukkinaatit, alkalimetallien alkyylifosfaatit,
abietiinihapon suolat, hydratut tai hydraamattomat, ionittomat
aineet kuten polyetoksyloidut rasva-alkoholit, polyetoksyloidut
ja mahdollisesti sulfatoidut alkyylifenolit sekä polyetoksy-
30 loidut rasvahapot.

Näitä voidaan käyttää 0,1 - 3 paino% suhteessa etyleenisesti
tyydyttymättömän yhden tai useamman monomeerin ja funktionali-
soidun polyorganosiloksaanin kokonaispainoon.

Sopivia initiaattoreita ovat esimerkiksi veteen liukenevan tai dispergoituvan tyyppiset kuten hydroperoksidit, esimerkiksi vetyperoksidi, kumeenivetyperoksidi, tertiobutyylivetyperoksidi, di-isopropyylibentseenivetyperoksidi sekä persulfaattit
 5 kuten natriumpersulfaatti, kaliumpersulfaatti ja ammoniumpersulfaatti.

Näitä voidaan käyttää noin 0,01 -4 paino% suhteessa etyleenisesti tyydyttymättömän yhden tai useamman monomeerin ja funk-
 10 tionalisoidun polyorganosiloksaanin kokonaispainoon.

Nämä initiaattorit voidaan yhdistää pelkistimeen, esimerkiksi bisulfiitteihin tai natriumformaldehydisulfoksyylaattiin, aminoituihin polyeteeneihin, sokereihin kuten dekstroosiin tai sakkaroosiin tai askorbiinihapon metallisuoloihin. Pelkistimiä voidaan käyttää enimmillään 3 paino% suhteessa monomeerin (monomeerien) + funktionalisoidun polyorganosiloksaanin painoon.

..Mahdollisesti läsnä voi olla ketjunrajoittimia, suhteessa 0-3
 20 ..paino% monomeerin (monomeerien) + funktionalisoidun polyorganosiloksaanin painoon. Ne valitaan tavallisesti merkaptaneista, ..esimerkkeinä voidaan mainita N-dodekyylimerkaptani, tertiododekyylimerkaptani, syklohekseeni, halogenoidut hiilivedyt ..kuten kloroformi, bromoformi, hiilitetrakloridi, hiilitetrabromidi ja alfa-metyylistyreenidimeerit.
 25 ..

Polymerointioperaatio voidaan toteuttaa usealla erilaisella tavalla.

30 ..Ensimmäisessä toteutustavassa:

..homogenoidaan etyleenisesti tyydyttymättömän yhden tai useamman monomeerin / funktionalisoidun polyorganosiloksaanin seos ..veden / emulgointiaineen seokseen,
 ..

- polymeroidaan veteen liukenevan tai veteen dispergoituvan initiaattorin läsnäollessa lämpötilan ollessa vähintään sama kuin initiaattorin hajoamislämpötila.

5 Toisessa toteutustavassa:

- viedään etyleenisesti tyydyttymättömän yhden tai useamman monomeerin / veteen liukenevan tai veteen dispergoituvan initiaattorin seos funktionalisoidun polyorganosiloksaanin vesiemulsion,
10 sioon,
- ja polymeroidaan lämpötilan ollessa vähintään sama kuin initiaattorin hajoamislämpötila.

15 Eräässä toteutustavassa:

- esiemulgoidaan etyleenisesti tyydyttymättömän yhden tai useamman monomeerin / funktionalisoidun polyorganosiloksaanin/ organoliukoisen initiaattorin seos veden / emulgointiaineen
20 seoksessa,
...
... ja polymeroidaan lämpötilan ollessa vähintään sama kuin
... initiaattorin hajoamislämpötila.
...

25 Esimerkkeinä organoliukoisista aloitusaineista voidaan mainita orgaaniset peroksidit kuten lauroyyliperoksidi, bentsoyyliperoksidi ja tertbutyyliperoksidi sekä atsonitriilit kuten atso-bisisobutyronitriili.

30 Polymerointi toteutetaan tavallisesti lämpötilan ollessa luokkaa 60-85 °C.

...
... Tämän keksinnön kohteena olevia stabiileja reaktiivisia oksasettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaanien vesidisper-

sioita voidaan käyttää valmistettaessa silikonikoostumuksia, jotka kovettuvat kuumuuden, säteilyn tai elektronisuihkujen vaikutuksesta ja/tai katalyysaattorin avulla.

5 Funktionalisoiduista polyorganosiloksaaneista, joissa on kaavan (I) yksiköitä, joissa X on vetyatomi, johdettuihin oksastettuihin funktionalisoituihin polyorganosiloksaaneihin perustuvia stabiileja reaktiivisia vesidispersioita voidaan siis käyttää esimerkiksi:

10

- sellaisten polyorganosiloksaanien kanssa, joissa on hydrok-syyllifunktioita valmistettaessa koostumuksia, jotka kovettuvat kun läsnä on katalyysaattoreita, jotka perustuvat metalleihin tai tinan, platinan tai rodiumin kaltaisiin metalliyhdistei-

15 siin,

- sellaisten polyorganosiloksaanien kanssa, joissa on alkenyy-lifunktioita valmistettaessa koostumuksia, jotka kovettuvat kun läsnä on polyadditiokatalyysaattoreita, jotka perustuvat metal-

20 leihin tai platinan tai rodiumin kaltaisiin metalliyhdistei-siin.

Funktionalisoiduista polyorganosiloksaaneista, joissa on kaava
... (I) yksiköitä, joissa X on alkenyyli-radikaali, johdettuihin
25 oksastettuihin funktionalisoituihin polyorganosiloksaaneihin perustuvia stabiileja reaktiivisia vesidispersioita voidaan käyttää esimerkiksi:

... sellaisten polyorganosiloksaanien kanssa, joissa on vetyato-
30 meja valmistettaessa koostumuksia, jotka kovettuvat kun läsnä on polyadditiokatalyysaattoreita, jotka perustuvat metalleihin tai platinan tai rodiumin kaltaisiin metalliyhdisteisiin.

Funktionalisoiduista polyorganosiloksaaneista, joissa on kaava (I) yksiköitä, joissa X on hydroksyyli-
radikaali, johdettuihin oksastettuihin funktionalisoituihin polyorganosiloksaaneihin perustuvia stabiileja reaktiivisia vesidispersioita voidaan
5 käyttää esimerkiksi:

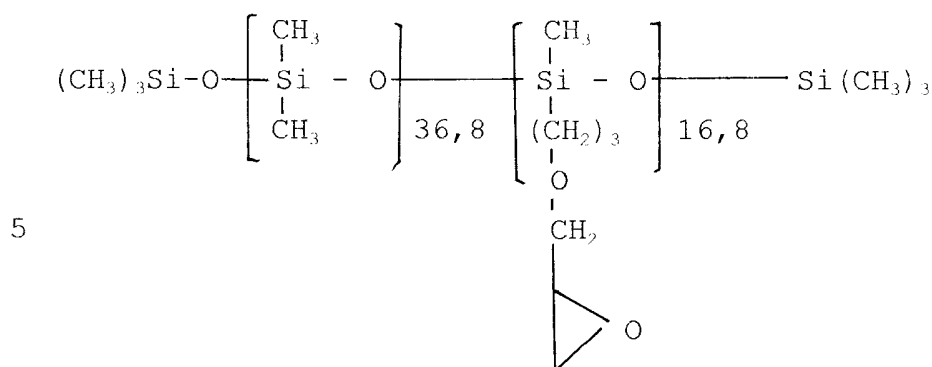
- sellaisten silaanien kanssa, joissa on hydrolysoituvia ryhmiä, esimerkiksi tyyppiä asyylioksi, alkoksi, amino, amido, aminoksi tai ketiminoksi, valmistettaessa koostumuksia, jotka
10 kovettuvat polykondensaatiohydrolyysin avulla kun läsnä on katalysaattoreita, jotka perustuvat metalleihin tai tinan tyyppisiin metalliyhdisteisiin.

Funktionalisoiduista polyorganosiloksaaneista, joissa on kaava
15 (I) yksiköitä, joissa X on epoksiradikaali, johdettuihin oksastettuihin funktionalisoituihin polyorganosiloksaaneihin perustuvia stabiileja reaktiivisia vesidispersioita voidaan verk-
kouttaa kationisesti UV-säteilytyksessä kun läsnä on jodonium-
heksafluoriantimonaatin tyyppistä ka-
20 tionipolymerointikatalysaattoria.

Funktionalisoiduista polyorganosiloksaaneista, joissa on kaava
(I) yksiköitä, joissa X on akryylioksiradikaali, johdettuihin
okstettuihin funktionalisoituihin polyorganosiloksaaneihin
25 perustuvia stabiileja reaktiivisia vesidispersioita voidaan
verkkouttaa elektronisuihkuin.

Keksinnön kohteena olevia oksastettuihin funktionalisoituihin
polyorganosiloksaaneihin perustuvia stabiileja reaktiivisia
30 dispersioita voidaan käyttää erityisesti paperin tarttumisenes-
toon, vettä hylkiviin maaleihin ja puolipaksuihin päällystei-
siin.

12



- 21 g akryylihappoa
- 10 - 0,03 g hydrokinonia (lämpöpolymeroitumisen estäjä)
- 0,2 g 1,4-diatsobisyyklo-[2,2,2]-oktaania
- 50 g tolueenia

Reaktio toteutetaan reaktorissa typen alla, reaktioseoksen
 15 lämpötila nostetaan 100 celsiusasteeseen ja pidetään siinä
 kunnes titraamalla havaitaan oksiraanifunktion konvertoitumis-
 määräksi noin 90 %.

Poistetaan alennetussa paineessa (266 Pa) tislaamalla liuot-
 20 tteet ja reagoimaton akryylihappo.

Siemulointi

Yhden litran keittolasissa sekoitetaan:

- 25 - 141 g metyylietakrylaattia
- 135 g metyyliakrylaattia
 - ja 9 g akryylihappoa.

Lisätään samalla sekoittaen 15 g edellä valmistettua öljyä
 30 (1H).

Seosta sekoitetaan kunnes liukeneminen on täydellistä.

Keittolasissa sekoitetaan 180 g deionisoitua vettä, 3,9 g natriumdodekylibentseenisulfonaatin vesiliuosta (DBS-Na), 38,5 paino%.

5 Tähän liuokseen lisätään samalla sekoittaen seosta akryyli-monomeerit/diorganopolysiloksaani. Saatu seos emulgoidaan homogenaattorilla, tyyppi ULTRA-TURRAX[®] (valmistaja PROLABO) 5 minuutin ajan nopeudella 20000 kierrosta minuutissa. Saadaan esiemulsio monomeereistä ja funktionalisoidusta silikoniöljys-
10 tä.

Polymerointi

Yhden litran reaktoriin pannaan 198,5 g vettä, joka kuumennetaan 82 celsiusasteeseen samalla sekoittaen.

15

Sitten lisätään:

- 20 g edellä valmistettua esiemulsiota

20 - 0,90 g ammoniumpersulfaattia.

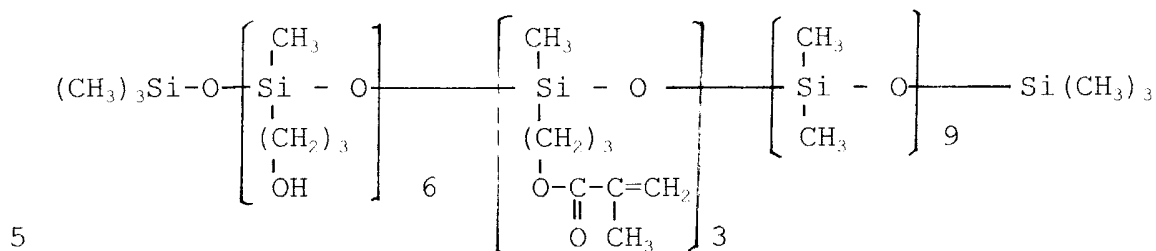
Odotetaan 15 minuuttia, että reaktio alkaa, sitten lisätään 4 tunnin aikana loput esiemulsiosta, 463,90 g. Annetaan olla 82 °C:ssa 30 minuutin ajan. Jäähdytetään 60 celsiusasteeseen ja lisätään 0,42 g tertiobutyylhydroperoksidia ja 0,18 g Na₂S₂O₅.
25 Pidetään lämpötila 60 °C:ssa 30 minuutin ajan ja jäähdytetään ympäröivään lämpötilaan. Neutraloidaan 20-prosenttisella laimennetulla ammoniakkiliuoksella. Saadaan lateksi, jonka kiintoainepitoisuus on 40 % ja joka on erittäin stabiili varastoinnissa.

30

Esimerkki 2

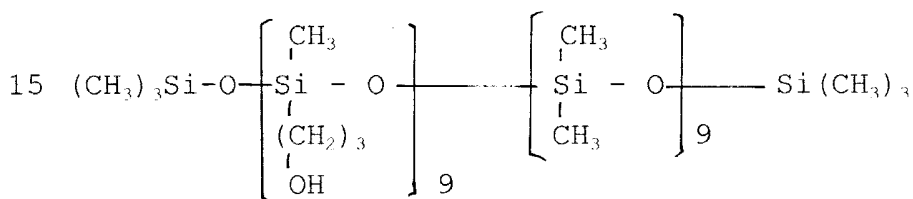
Valmistetaan tyydyttymätön polyorganosiloksaaniöljy (H2), jolla on keskimääräinen kaava

14



seuraavista aineosista:

10 - 40 g polyorganosiloksaaniöljyä, joka sisältää (titraus) 468 meq/100 gammahydroksipropyylifunktioita, kaava



- 20 - 65,5 g metyylimetakrylaattia
- 1,13 g n-butyylitinaoksidia
- 0,26 g hydrokinonia.

Reaktioon käytetään 1 tunti 100 °C:ssa, reaktion lopuksi poistetaan liika metyylimetakrylaatti tislaamalla 1 tunti 0,4 KPa paineessa.

Esiemulgointi

Yhden litran reaktoriin pannaan samalla voimakkaasti sekoittaen (ULTRA-TURRAX^R -homogenaattori):

- 141 g metyylimetakrylaattia
- 120 g butyyliakrylaattia
- 380 g deionisoitua vettä

- 9 g akryylihappoa
- 30 g edellä valmistettua silikoniöljyä (H2)
- 3,5 g lauroyyliperoksidia
- 3,9 g DBS-Na -vesiliuosta (38,5 paino%).

5

Polymerointi

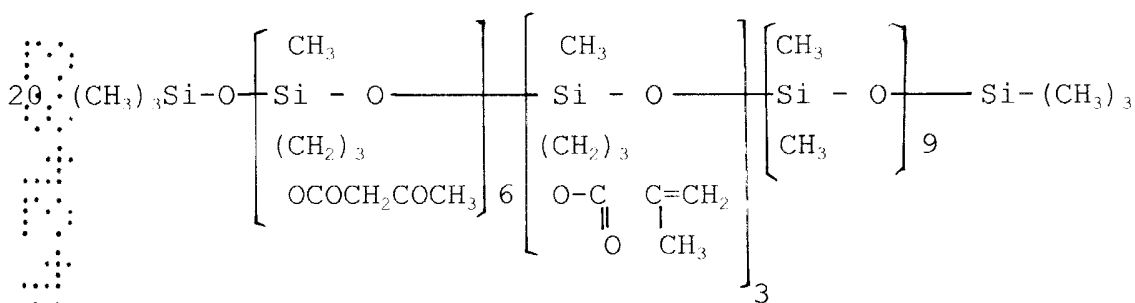
Esiemulsio kuumennetaan 70 celsiusasteeseen samalla sekoittaen ja pidetään tässä lämpötilassa koko reaktion ajan, 5 tuntia. Neutraloidaan lisäämällä 20-prosenttista ammoniakkivesiliuosta.

10

Saadaan lateksi, jonka kiintoainepitoisuus on 40 %.

Esimerkki 3

Valmistetaan tyydyttymättömän organopolysiloksaanin öljy (H3), jolla on seuraavanlainen keskimääräinen kaava ja joka sisältää (titraus) 220 milliekvivalenttia/100 g asetoasetattifunktioita



25

käyttämällä

- 100 g edellä valmistettua silikoniöljyä (H2)
- 1 ml trietyyliamiinia
- 30 - 150 ml tolueenia
- 27,7 g diketeeniä.

Reaktio toteutetaan 50 °C:ssa 1 tunnissa diketeenin lisäämisen jälkeen.

Liika diketeeni poistetaan alennetussa paineessa (0,7 KPa) 50-60 °C:ssa.

Esiemulgointi

5 Yhden litran reaktoriin pannaan samalla voimakkaasti sekoittaen (ULTRA-TURRAX^R -homogenaattori):

- 141 g metyyylimetakrylaattia
- 105 g butyyliakrylaattia
- 10 - 9 g akryylihappoa
- 380 g deionisoitua vettä
- 45 g silikoniöljyä (H3)
- 7,8 g DBS-Na -vesiliuosta (38,5 paino%)
- 2,5 g atsobisisobutyronitriiliä (AIBN).

15

Polymerointi

Esiemulsio kuumennetaan 65 celsiusasteeseen samalla sekoittaen ja pidetään tässä lämpötilassa 6 tunnin ajan. Neutraloidaan lisäämällä natriumkarbonaatin vesiliuosta.

20

Saadaan lateksi, jonka kiintoainepitoisuus on 40 %.

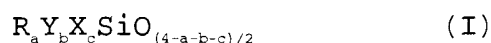
Esimerkki 5

Valmistetaan vesipitoinen sideainedispersio puolipaksua maali-
25 pinnoitetta varten (pigmenttiainepitoisuus 30 tilavuus% tai sitä vähemmän) sekoittamalla 65 osaa karboksyloidun butyylin styreeniakrylaattikopolymerin lateksia Rhodopas^R DS 910 (valmistaja RHONE-POULENC) ja 35 osaa esimerkin 1 mukaisesti valmistettua reaktiivista dispersiota. Valmistetaan tästä seok-
30 sesta polymeerikalvo dehydratoimalla 2 tuntia 60 °C:ssa elastomeerimuotissa. Kalvo verkkoutuu silikonin epoksifunktioiden ja lateksin COOH-funktioiden reaktiossa. Mitataan nestemäisen veden kestävyys upottamalla kalvo 24 tunniksi 23 celsiusasteeseen. Valmistetaan vertailukalvo samasta Rhodopas^R DS 910 -

lateksista yksin samoissa olosuhteissa ja suoritetaan sille samanlainen nestemäisen veden sietokoe. Oksastettujen silikonien reaktiivista dispersiota sisältävä kalvo absorboi vettä 40 % vähemmän kuin pelkästä lateksista valmistettu kalvo.

Patenttivaatimukset

1. Oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaanien
vesidispersiot, t u n n e t u t siitä, että sanotut oksaste-
5 tut funktionalisoidut polyorganosiloksaanit muodostuvat oksas-
tetuista kopolymeriyksiköistä, jotka on johdettu vähintään
yhdestä etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeeristä, joka
voi polymeroitua radikaalisesti, sekä funktionalisoidusta po-
lyorganosiloksaanista, joka sisältää samanlaisia tai erilaisia
10 kaavan (I) yksiköitä:



jossa kaavassa:

15 - symbolit R ovat samanlaiset tai erilaiset ja ovat ryhmä C₁-
C₁₈ alkyyli, C₂-C₂₀ alkenyyli, C₆-C₁₂ aryyli tai aralkyyli, mah-
dollisesti substituotuna halogeeniatomeilla,

- symbolit X ovat samanlaiset tai erilaiset ja ovat vetyatomi
20 tai reaktiivinen funktionaalinen ryhmä, joka on sitoutunut
piiatomiin Si-C tai Si-O-C -sidoksella,

- symbolit Y ovat samanlaiset tai erilaiset ja ovat etyleeni-
sesti tyydyttymätön hiilivetyjäännös, joka voi sisältää yhden
25 tai useamman heteroalkuaineen O tai N, jäännös, joka liittyy
piiatomiin kaavan (I) yksikössä Si-C -sidoksella ja voi rea-
goida radikaalisesti mainitun yhden tai useamman etyleenisesti
tyydyttymättömän monomeerin kanssa,

30 - a, b ja c ovat 0, 1, 2 tai 3,
- a + b + c = 0, 1, 2 tai 3,

SiO₄ -yksiköiden osuus on alle 30 mooli-%,

kaavan (I) sellaisten yksiköiden, joissa piiatomissa on funktionaalinen X-ryhmä ja/tai Y-jäännös, lukumäärä on sellainen, että sanotut polyorganosiloksaanit sisältävät

5 - vähintään 5 milliekvivalenttia, edullisesti 10-500 milliekvivalenttia funktionaalisia ryhmiä X per 100 g kaavan (I) polyorganosiloksaania,

- vähintään 5 milliekvivalenttia, edullisesti 10-500 milliekvivalenttia jäännöksiä Y per 100 g kaavan (I) polyorganosiloksaania.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaani-
vesidispersiot, t u n n e t u t
15 siitä, että etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri, josta mainittu funktionalisoidut oksastetut polyorganosiloksaanit johdetaan on tyydyttyneen karboksyylihapon monoetyleenisesti tyydyttymätön ester, monoetyleenisesti tyydyttymättömän karboksyylihapon tyydyttynyt ester tai amidi, monoetyleenisesti tyydyttymättömän nitriili, monoetyleenisesti tyydyttymättömän karboksyylihapon hydroksialkyyl- tai aminoalkyyliesteri, vinyylaromaattinen monomeeri, disyklopentadienyyliakrylaatti tai -metakrylaatti.

25 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaani-
vesidispersiot, t u n n e t u t
30 siitä, että reaktiivinen funktionaalinen ryhmä X voi reagoida kemiallisesti addition, polyaddition, kondensaation, polykondensaation tai dehydropolykondensaation avulla, mahdollisesti kuumuuden, säteilyn tai elektronisuihkun vaikutuksessa ja/tai katalysaattorin avulla.

4. Jonkin patenttivaatimusten 1-3 mukaiset oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaani-
vesidispersiot,

t u n n e t u t siitä, että reaktiivinen funktionaalinen ryhmä X on hydrofunktionaalinen ryhmä tai alkenyyli-, sykloalkenyyli-, hydroksifunktionaalinen, epoksifunktionaalinen, alkoksifunktionaalinen, aryylioksifunktionaalinen, asyylioksifunktionaalinen, alkenyylikarbonyylioksifunktionaalinen hiilivetyryhmä, joka sisältää 1-20 hiiliatomia.

5. Jonkin patenttivaatimusten 1-4 mukaiset oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaanien vesidispersiot, t u n n e t u t siitä, että jäännös Y on ryhmä -Y-Y', jossa

. y on moniarvoinen C_1-C_{18} lineaarinen tai haarautunut alkyleeniradikaali, mahdollisesti jatkettuna kaksiarvoisella eteeniamiini- tai polyeteeniamiini-, C_1-C_3 oksialkyleeni- tai polyoksiaalkyleenijäännöksillä, mahdollisesti substituoituna hydroksi- tai hydroksisykloheksyleeniradikaalilla,

. Y' on alkenyylikarbonyylioksiradikaali.

20 6. Jonkin patenttivaatimusten 1-5 mukaiset oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaanien vesidispersiot, t u n n e t u t siitä, että ne saadaan suorittamalla radikaalipolymerointi vesiemulsiossa tai mikrosuspensiossa vähintään yhdelle etyleenisesti tyydyttymättömällä monomeerille kun läsnä on sanottua funktionalisoitua polyorganosiloksaania, joka sisältää samanlaisia tai erilaisia kaavan (I) yksiköitä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukaiset oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaanien vesidispersiot, t u n n e t u t siitä, että käytettävien yhden tai useamman etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin ja toisaalta funktionalisoidun polyorganosiloksaanin määrien painosuhde yksi tai useampi monomeeri /polyorganosiloksaani on luokkaa 98-50 / 2-50, edullisesti luokkaa 95-75 / 5-25.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukaiset oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaanien vesidispersiot, t u n n e t u t siitä, että polymerointi toteutetaan vesiseoksessa kun läsnä on emulgointiainetta ja radikaalipolymerointi-initiaattoria.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukaiset oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaanien vesidispersiot, t u n n e t u t siitä, että ne saadaan toteutusmuodolla, jossa homogenoidaan etyleenisesti tyydyttymättömän yhden tai useamman monomeerin / vesiseoksessa funktionalisoidun polyorganosiloksaanin / emulgointiaineen seos ja polymeroidaan veteen liukenevan tai veteen dispergoituvan initiaattorin läsnäollessa lämpötilan ollessa vähintään sama kuin initiaattorin hajoamislämpötila.

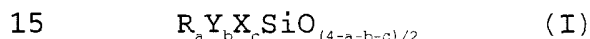
10. Patenttivaatimuksen 8 mukaiset oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaanien vesidispersiot, t u n n e t u t siitä, että ne saadaan toteutusmuodolla, jossa viedään etyleenisesti tyydyttymättömän yhden tai useamman monomeerin / veteen liukenevan tai veteen dispergoituvan initiaattorin seos funktionalisoidun polyorganosiloksaanin vesiemulsioon ja polymeroidaan lämpötilan ollessa vähintään sama kuin initiaattorin hajoamislämpötila.

11. Patenttivaatimuksen 8 mukaiset oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaanien vesidispersiot, t u n n e t u t siitä, että ne saadaan toteutusmuodolla, jossa esiemulgoidaan etyleenisesti tyydyttymättömän yhden tai useamman monomeerin / funktionalisoidun polyorganosiloksaanin/ organoliukoisen initiaattorin seos veden / emulgointiaineen seoksessa ja polymeroidaan lämpötilan ollessa vähintään sama kuin initiaattorin hajoamislämpötila.

12. Jonkin edellisten patenttivaatimusten kohteena olevien oksastettujen funktionalisoitujen polyorganosiloksaanien vesi-dispersioiden käyttö valmistettaessa silikonikoostumuksia, jotka kovettuvat kuumuuden, säteilyn tai elektronisuihkujen
5 vaikutuksesta ja/tai katalysaattorin avulla.

Patentkrav

1. Vattendisersioner av ympade funktionella polyorganosiloxaner, k ä n n e t e c k n a d e av att nämnda ympade funk-
10 tionella polyorganosiloxaner bildas av ympade kopolymerenheter, vilka härletts från åtminstone en etyleniskt omättad monomer, som kan polymeriseas radikalt, samt från ett funktionaliserat polyorganosiloxan, som innehåller likadana eller olika enheter med formeln (I):



i vilken:

- symbolerna R är likadana eller olika och representerar grupperna C₁-C₁₈ alkyl, C₂-C₂₀ alkenyl, C₆-C₁₂ aryl eller aralkyl, eventuellt substituerad med halogenatomer,
- 20 - symbolerna X är likadana eller olika och representerar en väteatom eller en reaktivt funktionell grupp som är bunden till en kiselatom med en Si-C eller en Si-O-C -bindning,
- symbolerna Y är likadana eller olika och är en etyleniskt omättad kolväterest, som kan innehålla ett eller flera hetero-
25 urämnen O eller N, en rest som ansluts till kiselatomen i enheten i formeln (I) med en Si-C -bindning och som kan reagera radikalt med nämnda en eller flera etyleniskt omättade monomer,
- a, b, och c är 0, 1, 2 eller 3,
- 30 - a + b + c = 0, 1, 2 eller 3,

$\text{SiO}_{4/2}$ -enheternas andel är under 30 mol-%,

antalet sådana enheter av formel (I), i vilka det i kiselatomen finns en funktionell X-grupp och/eller Y-rest, är sådant att nämnda polyorganosiloxaner innehåller

5 - åtminstone 5 milliekvivalent, företrädesvis 10-500 milliekvivalent funktionella grupper X per 100 g av polyorganosiloxan i formel (I),

- åtminstone 5 milliekvivalent, företrädesvis 10-500 milliekvivalent rester Y per 100 g av polyorganosiloxan i formel
10 (I).

2. Vattendispersioner av ympade funktionella polyorganosiloxaner enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d e av att den etyleniskt omättade monomer, från vilken nämnda funktionella ympade polyorganosiloxaner härletts, är monoetyleniskt
15 omättad ester av mättad karboxylsyra, mättad ester eller amid av monoetyleniskt omättad karboxylsyra, monoetyleniskt omättat nitril, monoetyleniskt omättad karboxylsyra, hydroxialkyl- eller aminoalkylester av monoetyleniskt omättad karboxylsyra, en vinylaromatisk monomer, dicyklopentadienylakrylat eller
20 -metakrylat.

3. Vattendispersioner av ympade funktionella polyorganosiloxaner enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d e av att den reaktiva funktionella gruppen X kan reagera kemiskt med hjälp av en addition, polyaddition, kondensation, polykon-
25 densation eller dehydropolykondensation, eventuellt under inverkan av värme, strålning eller en elektronstråle och/eller med hjälp av en katalysator.

4. Vattendispersioner av ympade funktionella polyorganosiloxaner enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d e av att den reaktiva funktionella gruppen X är en hydro-
30 funktionell grupp eller alkenyl-, cykloalkenyl, hydroxifunk-

tionell, epoxifunktionell, alkoxifunktionell, aryloxifunktionell, acyloxifunktionell, alkenylkarbonyloxifunktionell väteatomgrupp, som innehåller 1-20 kolatomer.

5. Vattendispersioner av ympade funktionella polyorganosiloxaner enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a d e av att resten Y är gruppen $-y-Y'$, i vilken

. y är en flervärdig C_1-C_{18} lineär eller förgrenad alkylenradikal, eventuellt förlängd med dubbelvärdiga etenamin- eller polyetenamin-, C_1-C_3 oxialkyl- eller polyoxialkylrester, 10 eventuellt substituerad med en hydroxi- eller hydroxicyklohexylenradikal,

. Y' är en alkenylkarbonyloxiradikal.

6. Vattendispersioner av ympade funktionella polyorganosiloxaner enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a d e av att de fås genom att en radikalpolymerisation utförs i 15 en vattenemulsion eller en mikrosuspension på åtminstone en etyleniskt omättad monomer då nämnda funktionella polyorganosiloxan är närvarande, som innehåller likadana eller olika enheter enligt formel (I).

20 7. Vattendispersioner av ympade funktionella polyorganosiloxaner enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a d e av att viktförhållandet mellan en eller flera av de etyleniskt omättade monomerer som används och å andra sidan mängderna av funktionellt polyorganosiloxan, en eller flera monomerer/poly- 25 organosiloxan är av storleksordningen 98-50/2-50, företrädesvis av storleksordningen 95-75/5-25.

8. Vattendispersioner av ympade funktionella polyorganosiloxaner enligt patentkrav 6 eller 7, k ä n n e t e c k n a d e av att polymerisationen utförs i en vattenblandning i närvaro 30 av emulgeringsmedel och en radikalpolymerisationsinitiator.

9. Vattendispersjoner av ympade funktionella polyorganosiloxaner enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a d e av att de fås med en utföringsform där man homogeniserar en blandning av etyleniskt omättade en eller flera monomerer/funktionellt
5 polyorganosiloxan/ emulgeringsmedel och polymeriserar i närvaro av en vattenlöslig eller i vatten dispergerbar initiator och då temperaturen är åtminstone den samma som initiatorns nedbrytningstemperatur.

10. Vattendispersjoner av ympade funktionella polyorganosiloxaner enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a d e av att de
10 fås med en utföringsform, i vilken en blandning av en eller flera etyleniskt omättade monomerer/en vattenlöslig eller i vatten dispergerbar initiator sätts i en vattenemulsion av funktionellt polyorganosiloxan och polymeriseras då temperaturen är åtminstone den samma som initiatorns nedbrytningstemperatur.
15

11. Vattendispersjoner av ympade funktionella polyorganosiloxaner enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a d e av att de fås med en utföringsform, i vilken en blandning av en eller
20 flera etyleniskt omättade monomerer /funktionellt polyorganosiloxan/organolöslig initiator föremulgeras i en blandning av vatten/emulgeringsmedel och polymeriseras då temperaturen är åtminstone den samma som initiatorns nedbrytningstemperatur.

12. Användning av vattendispersjoner av ympade funktionella
25 polyorganosiloxaner enligt något av föregående patentkrav vid framställning av silikonkompositioner, vilka härdas under inverkan av värme, strålning eller elektronstrålar och/eller med hjälp av en katalysator.