



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.11.78 (P. 210676)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.06.80

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1982

Int. Cl.³

C08L 83/04
B01F 17/54

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego

Twórcy wynalazku: Paweł Rościszewski, Dariusz Lachiewicz, Elżbieta Cedzidło

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

**Sposób otrzymywania wodnej emulsji żywic silikonowych
nie zawierającej rozpuszczalników organicznych przeznaczonej
do impregnacji wodoodpornej**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wodnej emulsji żywic silikonowych nie zawierającej rozpuszczalników organicznych, przeznaczonej do impregnacji wodoodpornej materiałów porowatych zwłaszcza budowlanych.

Stosowane coraz powszechniej w budownictwie różne porowate materiały krzemianowe odznaczają się znaczną chłonnością wody, co powoduje obniżenie ich własności termoisolacyjnych, a także prowadzi do erozyjnego niszczenia tych materiałów przy oddziaływaniu różnych czynników atmosferycznych.

W celu zwiększenia wodoodporności tych materiałów stosuje się, do ich impregnacji, między innymi cały szereg środków silikonowych, które pozwalają uzyskać znaczne obniżenie wodochłonności materiałów dochodzące do 90% materiału nieimpregnowanego.

Do typowych impregnujących środków silikonowych należą roztwory żywic metylosilikonowych w rozpuszczalnikach organicznych, kompozycje oparte na olejach metylowodorosilikonowych oraz roztwory wodne alkilosilikonianów sodu potasu.

Ostatnio rozpoczęto stosowanie w budownictwie wielobarwnych farb silikonowych, dających powłoki hydrofobowe przepuszczalne dla gazów i pary wodnej.

Wymienione wyżej środki hydrofobowe, oprócz szeregu zalet posiadają także wady, na przykład, wiele z nich zawiera rozpuszczalniki organiczne

2

jak na przykład środki i farby rozpuszczalnikowe, a także emulsje wodne roztworów żywic silikonowych znane na przykład z opisu patentowego polskiego nr 100 383, stwarzające zagrożenie toksyczne i pożarowe.

Dość szeroko stosowane alkilosilikoniany sodu lub potasu odznaczają się znaczną alkalicznością, co również wpływa na ograniczenie ich stosowania jako środków hydrofobowych zwłaszcza w przypadku delikatnych materiałów wrażliwych na alkalia.

Znane są sposoby otrzymywania stabilnych emulsji wodnych olejów silikonowych, a zwłaszcza metylosilikonowych i metylowodorosilikonowych o różnych lepkościach z użyciem różnych emulgatorów niejonowych i jonowych jak np. opisane w opisach patentowych polskich 71 486, 73 620, 96 268, 98 573. Oleje te są czystymi ciekłymi polimerami krzemooorganicznymi o gęstości zbliżonej do wody i ich emulgowanie jest stosunkowo łatwe a otrzymane emulsje nie zawierają lotnych i palnych składników i są przeznaczone do różnych zastosowań poza budownictwem.

Znana jest wrażliwość emulsji silikonowych na temperatury zarówno na obniżone (poniżej 270 K) jak podwyższone (powyżej 300 K) i dotychczas nie znane były sposoby ich wygrzewania.

Stwierdzono, że sposobem według wynalazku można otrzymać emulsje wodne żywic silikonowych

wych, które nie zawierają rozpuszczalników organicznych i równocześnie nadają dobre własności hydrofobowe impregnowanym materiałom.

Wymieniony sposób polega na tym, że do wodnego roztworu emulgatora niejonowego i/lub anionowego tak dobranego, aby napięcie powierzchniowe jego wodnego roztworu było zbliżone do napięcia powierzchniowego roztworów żywic silikonowych, dodaje się roztwór mało-cząsteczkowej żywicy silikonowej, szybko schnącej o wysokim stopniu usieciowania w kompozycji rozpuszczalników organicznych tworzących z wodą mieszaninę azeotropową, emulguje się, a następnie odpędza się rozpuszczalniki organiczne na drodze azeotropowej destylacji pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze poniżej 320 K przy intensywnym mieszaniu.

W sposóbie tym stosuje się jako żywice silikonowe — żywice alkilo i lub alkilo-arylosilikonowe małowcząsteczkowe szybko schnące o stosunku molowym R/Si w zakresie od 1,0 do 1,3 najkorzystniej 1,05 do 1,20, a zwłaszcza żywice metylosilikonowe lub metylofenylosilikonowej przy czym stosunek molowy CH_3/Si jest nie mniejszy niż 0,85. Żywice te zawierają dodatkowo reaktywne grupy silanolowe w ilości nie mniejszej niż 0,20%. Roztwór takiej żywicy przygotowuje się w rozpuszczalnikach organicznych przy czym gęstość tego roztworu leży w poniżej 1,2 g/ml, najkorzystniej wynosi 0,995 do 1,008 g/ml.

Jako rozpuszczalniki stosuje się kompozycje rozpuszczalników organicznych tworzących z wodą mieszaniny azeotropowe o zawartości wody powyżej 10% wagowych, zwłaszcza węglowodory aromatyczne jak toluen tworzący azeotrop o zawartości ok. 18% wody i ksyleny tworzące azeotropy o zawartości wody około 40%.

Jako emulgatory stosuje się produkty addycji tlenu etylenu do alkinofenoli o stopniu zoksyetylowania od 2 do 25, do alkoholi tłuszczowych do estrów pentaerytrytu i/lub siarczany wyższych alkoholi tłuszczowych w kompozycji z wodą tak dobrane, aby napięcie powierzchniowe ich wodnych roztworów było poniżej 40 mN/m najkorzystniej 28—35 mN/m. Stosunek emulgatorów do żywicy silikonowej utrzymuje się w granicach od 0,1 do 20%, najkorzystniej od 2 do 10% wagowych.

Proces uwalniania emulsji od rozpuszczalników organicznych prowadzi się na drodze azeotropowej destylacji, podczas dobrego mieszania, pod obniżonym ciśnieniem poniżej 13 kPa, korzystnie poniżej 3 kPa i w temperaturze poniżej 320 K, korzystnie poniżej 310 K do czasu całkowitego zaniku fazy organicznej w destylacie i osiągnięcia właściwej gęstości.

Otrzymane emulsje według wynalazku nie zawierają rozpuszczalników organicznych i charakteryzują się: dość wysoką stabilnością nie rozwarstwiając się podczas co najmniej 30 minutowego wirowania na wirówce laboratoryjnej przy około 3500 obr/min, dużym stopniem dyspersji i jednorodnością przy wymiarach ziarn emulsji poniżej 2 μm , obniżeniem wodochłonności impregnowanych nią materiałów po wyschnięciu (od-

parowaniu wody i wygrzaniu w temperaturach powyżej 373 K w ciągu kilku godzin, zależnie od rodzaju materiału i sposobu impregnacji, co najmniej o 80% w stosunku do materiałów nieimpregnowanych. Tak otrzymana emulsja żywicy silikonowej jest niepalna i nie stwarza zagrożenia wybuchowego.

Emulsja wodna żywicy silikonowej nie zawierająca rozpuszczalników organicznych przeznaczona jest przede wszystkim do impregnacji wodoodpornej w wytwórniach prefabrykatów, materiałów o znacznej wodochłonności, gdzie ze względów zdrowotnych i pożarowych nie można stosować środków hydrofobowych zawierających palne i toksyczne rozpuszczalniki, a zwłaszcza w pracach wymagających podwyższonych temperatur. Emulsja ta może zostać wykorzystana także jako grunt pod farby elewacyjne, jako dodatki do różnych farb emulsyjnych oraz jako środki hydrofobowe do materiałów izolacyjnych zwłaszcza pochodzenia krzemianowego.

Istotę wynalazku obrazują następujące przykłady:

Przykład I. Do 50 części wagowych 60% roztworu toluenowego z dodatkiem butanolu żywicy metylosilikonowej o stosunku molowym grup $\text{CH}_3/\text{Si}=1,08$ dodano 30 części wagowych ksylenu uzyskując roztwór o gęstości 1,005 g/ml i napięciu powierzchniowym 30 mN/m. Otrzymany roztwór dodawano porcjami, przy intensywnym mieszaniu mieszadłem o 600 obr/min i w temperaturze około 293 K, do roztworu składającego się z 40 części wagowych wody destylowanej i 4 części wagowych oksyetylowanego oktylofenolu o stopniu zoksyetylowania 22, którego gęstość wynosi 1,006 g/ml, a napięcie powierzchniowe 35 mN/m. Po wymieszaniu roztworów mieszaninę emulgowano przez trzykrotne przepuszczenie przez młyn koloidalny przy regulowanym rozstawie tarcz w temperaturze 298—308 K. Otrzymaną emulsję rozcieńczono powoli 80 częściami wagowymi wody przy intensywnym mieszaniu, a następnie dyspergowano przez ponowne przepuszczenie emulsji przez młyn koloidalny w temperaturze poniżej 310 K.

Z otrzymanej emulsji oddestylowano pod próżnią azeotropowo rozpuszczalniki organiczne. Proces zateżniania emulsji przebiegał przy podciśnieniu około 3,5 kPa i w temperaturze od 293 K do 308 K. Proces prowadzono na zestawie destylacyjnym umożliwiającym ocenę ilościową zawartości fazy organicznej w otrzymanym azeotropie. Destylację prowadzono do zaniku fazy organicznej w naczyniu przelewowym. Otrzymano około 30% wodną emulsję żywicy metylosilikonowej nie zawierającą rozpuszczalników organicznych. Gęstość wynosiła 1,065 g/ml i lepkość 4,7 mPa.s. Emulsja charakteryzowała się wysoką stabilnością nie rozwarstwiając się podczas 30 minutowego wirowania na wirówce laboratoryjnej przy około 3500 obr/min. Emulsja obserwowana pod mikroskopem przy powiększeniu 500 $\times$ była dość jednorodna a wymiary ziarn emulsji były poniżej 2 μm .

Otrzymana emulsja nie wykazuje temperatury zapłonu tzn. pary nad cieczą są niewybuchowe.

Wodochłonność betonu komórkowego impregnowanego przez zanurzenie w ciągu 40 minut w emulsji rozcieńczonej do 6% i wysuszeniu w temperaturze 393 K w ciągu 4 godzin obniża się o 85% w stosunku do betonu komórkowego nieimpregnowanego i badanego w tych samych warunkach (przez ważenie kształtek po 24 godzinach zanurzenia w wodzie).

Przykład II. Do roztworu składającego się z 70 części wagowych wody destylowanej i 3 części wagowych siarczanowanego alkoholu laurylowego, którego gęstość wynosiła 1,003 g/ml, a napięcie powierzchniowe 27 mN/m, dodawano szybko mieszając 150 części wagowych 40% roztworu żywicy metylofenylosilikonowej o stosunku grup $\text{CH}_3/\text{Si}=0,90$ i $\text{C}_6\text{H}_5/\text{Si}=0,30$ w mieszaniu toluenu i ksylenu z dodatkiem izopropanolu o gęstości 1,002 g/ml a napięciu powierzchniowym 26 mN/m. Po wymieszaniu kompozycję emulgowano przy pomocy homogenizatora laboratoryjnego stosując 14 000 obr/min. Emulsję rozcieńczano powoli 50 częściami wagowymi wody, a następnie homogenizowano przy użyciu tego samego mieszałki z szybkością 14 000 obr/min, w ciągu 6 min.

Otrzymaną emulsję poddano azeotropowemu odpędzaniu rozpuszczalników organicznych na zestawie laboratoryjnym do destylacji próżniowej wyposażonym dodatkowo w trójkąt Perkina umożliwiającą ocenę zawartości fazy organicznej w destylacie.

Proces zateżenia emulsji przebiega przy podciśnieniu około 2 kPa i w temperaturze od 293 do 303 K do zaniku fazy organicznej w trójkącie Perkina.

Otrzymano 35% wodną emulsję żywicy metylofenylosilikonowej nie zawierającej rozpuszczalników organicznych o gęstości 1,07 g/ml i lepkości 12 sekund według kubka Forda nr 4.

Otrzymana emulsja charakteryzuje się wysoką stabilnością, nie rozwarstwiając się podczas 60 minutowego wirowania na wirówce laboratoryjnej przy około 3500 obr/min, dużym stopniem dyspersji i jednorodnością przy wymiarach ziarn emulsji poniżej 2 μm . Elementy gipsowe impregnowane tą emulsją (rozcieńczoną wodą do stężenia 4%) przez malowanie pędzlem i wygrzanie w ciągu 45 minut w temperaturze 398 K obniżają wodochłonność po zanurzeniu w wodzie w ciągu 24 godzin o około 86% w stosunku do elementów nie impregnowanych. Emulsja jest niepalna — pary nad ogrzewaną próbką emulsji nie zapalają się.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania wodnej emulsji żywic silikonowych nie zawierającej rozpuszczalników organicznych, przeznaczonej do impregnacji wodoodpornej materiałów porowatych zwłaszcza budowlanych, polegający na emulgowaniu roztworów żywic silikonowych w rozpuszczalnikach organicznych, wobec wody i emulgatorów, **znamienny tym**, że najpierw przygotowuje się roztwór o gęstości poniżej 1,2 g/ml najkorzystniej 0,955 do 1,008 g/ml w rozpuszczalnikach organicznych małowiskoznej szybko schnącej żywicy alkilowej — alkiloarylosilikonowej o stosunku molowym R/Si w zakresie 1,0 do 1,3 najkorzystniej 1,05 do 1,20, a zwłaszcza żywicy metylosilikonowej lub metylofenylosilikonowej o stosunku molowym CH_3/Si nie mniejszym niż 0,85, zawierający dodatkowo reaktywne grupy silanolowe w ilości nie mniejszej niż 0,20%, a następnie roztwór ten emulguje się dodając go do wodnego roztworu emulgatora niejonowego i/lub anionowego tak dobranego, aby napięcie powierzchniowe jego roztworu wodnego było zbliżone do napięcia powierzchniowego roztworów stosowanych żywic silikonowych, a potem odpędza się rozpuszczalniki organiczne na drodze azeotropowej destylacji pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze poniżej 320 K przy intensywnym mieszaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kompozycję rozpuszczalników organicznych tworzących z wodą mieszaniny azeotropowe o zawartości wody powyżej 10% zwłaszcza węglowodory aromatyczne jak toluen tworzący azeotrop o zawartości około 18% wody i ksyleny tworzące azeotropy o zawartości wody około 40%.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako emulgatory stosuje się produkty addycji tlenu etylenu do alkilofenoli (o stopniu zoksyetylowania od 2 do 25), do alkoholi tłuszczowych, do estrów pentaerytrytu i/lub siarczany wyższych alkoholi tłuszczowych w kompozycji z wodą tak dobrane, aby napięcie powierzchniowe ich wodnych roztworów było poniżej 40 mN/m, najkorzystniej 28—35 mN/m.

4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosunek emulgatorów do żywicy silikonowej utrzymuje się w granicach od 0,1 do 20% najkorzystniej od 2 do 10%.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces azeotropowego odpędzenia rozpuszczalników organicznych z emulsji prowadzi się podczas intensywnego mieszania przy podciśnieniu poniżej 13 kPa, korzystnie poniżej 3 kPa i w temperaturze poniżej 320 K, korzystnie poniżej 310 K do czasu całkowitego zaniku fazy organicznej w destylacie i osiągnięcia właściwej gęstości.