

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 82 01226

⑭ Emulsions aqueuses de résines de silicone et leur procédé de préparation.

⑮ Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 83/04; B 01 F 17/00; C 08 J 3/04.

⑯ Date de dépôt..... 27 janvier 1982.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée : EUA, 28 janvier 1981, n° 229.247.

⑳ Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 30 du 30-7-1982.

㉑ Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux EUA.

㉒ Invention de : Frank John Traver.

㉓ Titulaire : *Idem* ㉑

㉔ Mandataire : Alain Catherine, GETSCO,
42, avenue Montaigne, 75008 Paris.

La présente invention concerne, d'une manière générale, des émulsions aqueuses de résines d'organopolysiloxane pouvant être utilisées dans des applications de revêtement, lesquelles émulsions aqueuses sont préférables aux systèmes clas-
5 siques à base de solvant organique. La présente invention apporte tant des émulsions aqueuses de silicone que des procédés de production de telles compositions.

On choisit souvent les résines de silicone pour des applications qui nécessitent des propriétés de premier ordre.
10 Les résines d'organopolysiloxane sont connues pour leur endurance remarquable à l'égard des conditions ambiantes telles que les conditions atmosphériques et les conditions extrêmes de chaleur et de froid. On a utilisé les résines de silicone dans une diversité d'applications telles que la fabrication
15 d'adhésifs sensibles à la pression et de revêtements protecteurs décollables. En outre, on a constaté qu'elles étaient particulièrement utiles dans l'industrie des peintures qui recherche continuellement des formulations de revêtements offrant des propriétés de premier ordre. On a utilisé des solu-
20 tions de résine de silicone dans l'industrie des peintures en tant que véhicules et liants lesquels constituent un composant nécessaire des formulations de peintures de qualité.

Jusqu'ici, les résines de silicone sont habituellement fournies sous la forme de solutions aux industriels assurant
25 la formulation, c'est-à-dire que la résine représente un certain nombre de parties en poids de solides de silicone dans quelque solvant organique tel que le xylène ou le toluène. Cependant, depuis quelque temps, on s'est efforcé de ne pas utiliser les solvants organiques en raison du coût croissant
30 des matériaux organiques et de la protection accrue de l'en-

vironnement. Les résines de silicone à base de solvant organique demandent souvent l'utilisation de procédés et d'équipements coûteux et encombrants de lutte contre la pollution. La tendance a donc été, au cours de ces dernières années, de
5 rechercher des systèmes de résines de silicone qui soient à base d'eau et donc qui ne dépendent pas de solvants organiques.

Les résines de silicone offrant une utilité particulière dans le domaine des peintures et autres revêtements sont cependant souvent non miscibles ou autrement incompatibles avec
10 les systèmes de revêtements aqueux. La présente invention apporte, pour la première fois, des résines de silicone qui peuvent être facilement dispersées dans des compositions d'émulsions aqueuses permettant ainsi de bénéficier des propriétés avantageuses des résines de silicone sans être contraint d'u-
15 tiliser de trop grandes quantités de solvants organiques.

Comme indiqué plus haut, des résines de silicone sont destinées à servir de véhicules dans des revêtements de grande qualité capables par exemple de résister à des températures élevées et qui, en général, offrent des possibilités bien su-
20 périeures aux résines organiques classiques utilisées dans des applications similaires. L'homme de l'art sait qu'il existe un certain nombre de résines de silicone pouvant être utilisées dans des applications de revêtement. Les résines de silicone décrites dans les brevets des Etats-Unis N° 4 028 339 et
25 4 056 492 (tous deux délivrés au nom de Merrill) constituent des exemples de résines utilisables dans les compositions d'émulsions aqueuses selon l'invention.

On a utilisé, avec succès, des émulsions de résines de silicone antérieurement connues pour le revêtement de tissus
30 de verre mais cependant ces compositions demandent l'utilisation

d'émulsifiants non-ioniques tel qu'un alkylphénoxy polyéthoxyéthanol. Dans un tel système, on doit généralement utiliser environ une partie d'émulsifiants pour neuf parties de solides de la résine. Lorsque l'on essaie d'avoir recours à ce type
5 de technologie d'émulsion en relation avec les formulations de revêtement de résine décrites ici, selon les besoins des industriels qui assurent la formulation des peintures, une partie résiduelle d'émulsifiants est entraînée dans le revêtement et elle a un effet nuisible significatif sur ce revêtement à des températures élevées.
10

La présente invention utilise un système d'émulsion reposant sur une combinaison d'émulsifiants anioniques et de certaines compositions d'éther de méthylcellulose. Le besoin total en émulsifiants dans les émulsions selon la présente invention est généralement compris entre approximativement 0,5
15 et 2 % par rapport au poids des solides de la résine de silicone, alors que dans les émulsions précitées il était d'approximativement 11 %. En outre, la réduction de la quantité d'émulsifiants organiques permet toujours au film de résine
20 de silicone de remplir son rôle de revêtement de manière satisfaisante. De plus, il semble que l'utilisation des agents méthylcellulose permet aux compositions aqueuses de s'étaler plus uniformément par comparaison avec les émulsions précitées utilisant des émulsifiants non-ioniques.

25 Les émulsions aqueuses de silicone selon la présente invention sont formés de 100 parties en poids d'au moins une composition de résine d'organopolysiloxane formée approximativement de 0 à 50 % en poids de motifs monofonctionnels de formule générale $R_3SiO_{0,5}$, 0 à 60 % en poids de motifs
30 difonctionnels de formule R_2SiO , 0 à 100 % en poids de motifs

trifonctionnels de formule générale $\text{RSiO}_{1,5}$, et 0 à 60 %
en poids de motifs tétrafonctionnels de formule générale
 SiO_2 . Dans les formules ci-dessus, R représente un radical
hydrocarboné monovalent substitué ou non substitué habituelle-
5 ment choisi entre les radicaux méthyle et phényle, les dif-
férents radicaux R pouvant être identiques ou différents.
Les résines d'organopolysiloxane utilisées selon la présente
invention ont généralement un rapport R : Si compris approxi-
mativement entre 1,0 et 1,99 groupe R pour chaque atome de
10 silicium. Il est entendu que la présente invention concerne
également l'utilisation de mélanges de différentes résines
d'organopolysiloxane dans les nouvelles émulsions ainsi que
l'utilisation d'un type unique de résine dans chaque émulsion.

Un exemple particulier de résines d'organopolysiloxane
15 utilisables dans les émulsions selon la présente invention
sont celles qui sont formées approximativement de 5 à 40 %
en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$, 0 à 35 % de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$,
15 à 65 % de motifs $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1,5}$ et 0 à 50 % de motifs
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$, avec de 1,0 à 1,8 radical organique par atome de
20 silicium.

On doit noter que ces résines d'organopolysiloxane peuvent
être émulsifiées dans l'eau par le procédé décrit selon la
présente invention. Cependant, il est courant dans la techni-
que des résines de silicone que ces résines soient fournies
25 sous la forme de solutions renfermant une quantité déterminée
en poids de solides de résine de silicone par rapport au poids
desdits solides de silicone et du solvant. Par exemple, la
résine de silicone peut être fournie sous la forme d'une solu-
tion de résines de silicone à environ 20 à 90 % en poids dans
30 un solvant organique tel que le toluène ou le xylène. Il est à

noter que ce solvant organique, si on en utilise un, ne constitue pas un composant nécessaire à la présente invention et que d'ordinaire il ne nuit en aucune manière aux propriétés utiles des émulsions aqueuses de silicone. En fait, la présence de petites quantités de solvant organique dans de telles émulsions confère souvent des propriétés favorables à ces émulsions.

Les émulsions aqueuses des résines de silicone décrites ci-dessus sont obtenues en utilisant une combinaison d'agents émulsifiants. La quantité d'agents émulsifiants nécessaire pour émulsionner 100 parties en poids de solides de résine varie grandement en fonction des conditions de traitement et du choix des autres constituants de la composition. L'homme de l'art est capable de produire une diversité d'émulsions aqueuses de résines de silicone selon le procédé indiqué et de régler la quantité d'agents émulsifiants selon les besoins particuliers. Sans que cette précision soit limitative, on utilisera en général approximativement 0,25 à 5,0 parties en poids de combinaison d'agents émulsifiants pour produire les émulsions aqueuses de résine de silicone selon la présente invention. Il a été découvert qu'une combinaison particulière d'agents émulsifiants est efficace pour disperser ces résines de silicone et donc donner des émulsions aqueuses. La combinaison d'agents émulsifiants est formée de 5 à 95 % en poids d'un agent émulsifiant cellulosique combiné avec 95 à 5 % en poids d'un tensio-actif anionique ou d'un agent émulsifiant. Par exemple, on sait que 70 à 75 % en poids d'émulsifiants cellulosiques et 25 à 30 % en poids de tensio-actif anionique donnent des émulsions satisfaisantes selon la présente invention. Des exemples particuliers de chacun de ces types d'émul-

sifiants sont indiqués plus loin dans la description. Lorsque l'on mélange une quantité efficace de telles combinaisons d'agents émulsifiants avec les résines d'organopolysiloxane en présence d'eau, on peut obtenir une émulsion aqueuse de résine de silicone en ayant recours à des techniques d'émulsification bien connues telles que le passage dans un malaxeur à colloïde. La quantité d'eau présente n'est pas critique et elle dépend habituellement de l'application à laquelle l'émulsion est destinée. La quantité d'eau dépend principalement de la teneur en solides de résine de silicone voulue dans l'émulsion résultante. Comme indiqué, bien que la quantité d'eau ne soit pas critique, on en utilise ordinairement environ 50 à 300 parties en poids pour 100 parties de résines d'organopolysiloxane.

Le procédé selon la présente invention permet d'obtenir les compositions d'émulsions aqueuses de résine de silicone décrites ci-dessus en combinant les constituants indiqués et en utilisant des techniques d'émulsification bien connues.

Les résines de silicone qui peuvent être utilisées dans les compositions selon la présente invention peuvent être préparées par différents procédés bien connus tel que par exemple par hydrolyse d'un mélange d'organohalogénosilanes, la composition de la résine pouvant être modifiée en agissant sur les proportions des constituants organohalogénosilanes à hydrolyser.

A titre d'exemple, on peut utiliser un mélange d'environ 60 % en mole de méthyltrichlorosilane, d'environ 35 % en mole de phényltrichlorosilane et d'environ 5 % en mole de diméthyl-dichlorosilane en présence d'eau, d'acétone et d'un solvant organique non miscible à l'eau. En général, ce milieu d'hydrolyse peut renfermer d'environ 1,7 partie à 10 parties d'eau, 0,2 à 5 parties d'acétone et 0,3 à 5 parties du solvant organique

non miscible à l'eau par partie en poids du mélange de silane.

Les différents constituants du mélange d'hydrolyse peuvent être ajoutés simultanément ou séparément dans tout ordre voulu. En général, on ajoute les organohalogénosilanes
5 au mélange d'eau, d'acétone et de solvant organique. De préférence, lorsque l'on a recours à cette méthode, la proportion est de 2 à 6 parties d'eau, d'environ 0,3 à environ 2 parties d'acétone et d'environ 0,6 à environ 2 parties de solvant organique par partie de poids total du mélange d'organohalogéno-
10 silanes. On préfère que les organohalogénosilanes soient ajoutés au milieu d'hydrolyse plutôt que le contraire car cela limite la concentration en acide chlorhydrique formé au cours de la réaction d'hydrolyse. Il n'est pas souhaitable d'avoir une solution renfermant une grande quantité d'acide chlorhydri-
15 que dans cet exemple car l'acide chlorhydrique provoque la polymérisation acide de l'acétone en formant des produits de polymérisation qui donnent une couleur indésirable au produit et qui ont un effet nuisible sur les propriétés physiques de ce dernier.

20 Un procédé préféré de préparation des résines d'organopolysiloxane qui peut être utilisé selon l'invention est le procédé par double alimentation. Ce procédé par double alimentation consiste à acheminer le mélange d'organohalogénosilanes et d'environ 0,5 à 5 parties, de préférence 0,9 à 1,2 partie
25 d'acétone, à partir de récipients séparés et au travers de conduits séparés puis à en faire un prémélange immédiatement avant l'hydrolyse. Il est nécessaire de limiter le temps de contact si de petites quantités d'eau sont présentes dans l'acétone ou dans l'atmosphère au contact des organohalogéno-
30 silanes car l'eau présente provoque l'hydrolyse des organohalo-

génosilanes en formant de l'acide qui provoque la polymérisation de l'acétone. Avant l'introduction du mélange silanes-acétone, le milieu d'hydrolyse renferme d'environ 0,1 à 4,1 parties d'acétone et de préférence d'environ 0,9 à 1,2 partie d'acétone. La quantité d'eau et de solvant organique peut être telle qu'indiquée plus haut, avec de préférence environ 3 à 3,5 parties d'eau et 0,9 à 1,2 partie de solvant organique par partie du poids total de mélange d'organohalogénosilanes.

La température du mélange d'hydrolyse peut être commandée par la vitesse d'introduction des réactifs, ou par chauffage ou refroidissement externe si on le désire. Pendant l'hydrolyse, on préfère une température comprise entre environ 20°C et environ 40°C. Une fois terminée l'introduction de tous les réactifs, on agite généralement le mélange pendant une période supplémentaire de 15 à 30 minutes ou plus pour permettre l'hydrolyse totale des organohalogénosilanes. On laisse ensuite reposer le mélange et la couche aqueuse acide (la couche inférieure) est soutirée pour la séparer de la couche organique. Selon les besoins, la couche organique peut ensuite être débarrassée du solvant pour donner une concentration en solides pouvant atteindre 100 %. Le solvant organique peut être chassé sous pression réduite ou à la pression atmosphérique. A ce stade, on peut donner forme à la résine, c'est-à-dire augmenter sa masse moléculaire, sous reflux total, en condensant et en réticulant les motifs silanol, avec l'aide par exemple d'un catalyseur tel que l'octoate de fer ou la Célite (terre de diatomées) ou un mélange de ceux-ci, pour atteindre une viscosité voulue comprise de préférence entre 5 et 12 centipoises à 25°C pour une teneur en

solides de résine de 20 % en poids. De plus, les impuretés de la résine peuvent être éliminées par filtration en utilisant par exemple des auxiliaires de filtration comme la Cé-
lite 545 (terre de diatomées), vendue par Johns Manville, la
5 terre à foulon (montmorillonite de calcium) et des mélanges de ceux-ci, ou simplement par centrifugation. La résine résultante d'organopolysiloxane à groupement silanol a un rapport radical organique : silicium d'environ 1,05 à 1.

Parmi les solvants organiques non miscibles à l'eau uti-
10 lisés dans le procédé décrit ci-dessus de préparation des résines de silicone, on peut citer par exemple les solvants hydrocarbonés tels que le benzène, le toluène, le xylène, etc.; les esters tels que l'acétate de butyle, l'acétate d'éthyle; des éthers tels que le diéthyléther, etc. Le toluène est celui
15 que l'on préfère car c'est un bon solvant et il a un faible point d'ébullition. En général, cependant, on peut utiliser tout solvant organique non miscible à l'eau qui soit inerte vis à vis des réactifs d'hydrolyse pendant l'hydrolyse et dans lequel l'hydrolysate est soluble pour permettre sa sépa-
20 ration de la couche aqueuse.

Naturellement, grâce au procédé de la présente invention, il est maintenant possible de disperser dans des milieux aqueux ces résines jusqu'ici non miscibles à l'eau.

Une des classes d'agents émulsifiants nécessaires aux
25 émulsions aqueuses de résine de silicone selon la présente invention est formée par les produits à base d'éther de méthylcellulose. Les produits à base d'éther de méthylcellulose sont disponibles auprès de Dow Chemical Company sous la marque METHOCEL. Ces éthers de cellulose dérivent de la cellulose
30 et ils renferment des motifs répétitifs anhydroglucose.

La méthylcellulose ou l'éther de méthylcellulose dérive de la cellulose par transformation de cette dernière en cellulose alcaline que l'on fait ensuite réagir avec du chlorure de méthyle. L'hydroxypropyl méthylcellulose ou éther de propylène glycol est préparé de manière similaire mais en utilisant 5 de l'oxyde de propylène en plus du chlorure de méthyle.

Un éther de cellulose non ionique hydrosoluble connu sous l'appellation hydroxy propyl cellulose KLUCEL est vendu par la société Hercules Inc.

10 L'autre classe d'agents émulsifiants nécessaires en combinaison avec les produits d'éther de cellulose décrits ci-dessus est formée par les émulsifiants anioniques tels que le lauryl-sulfate de sodium, l'alkyl linéaire benzène sulfonate de sodium, l'alkyl linéaire benzène sulfonate de triéthanol-amine, l'alpha oléfine sulfonate de sodium, l'alkyl phénol éthoxylate et sulfate d'ammonium, le lauryl éther sulfate d'ammonium, 15 l'alkyl éther sulfate d'ammonium, l'ester dialkylique d'acide sulfosuccinique sodique, le cumène sulfonate de sodium et le xylène sulfonate d'ammonium.

20 Les émulsions aqueuses de résine de silicone selon la présente invention peuvent être préparées par diverses méthodes. D'ordinaire, l'ordre d'introduction des composants n'est pas critique. Un procédé convenable consiste à disperser l'éther de cellulose dans l'eau sous agitation et en chauffant 25 jusqu'à ce que les solides soient dissous. La phase aqueuse des produits de l'émulsion peut également être ajoutée en 2 ou 3 parties, ou d'avantage, si on le désire. D'ordinaire, pour émulsifier ces résines dans un système aqueux, on utilise efficacement de 0,5 à 1 partie en poids d'éther de cellulose 30 et 0 à 1 partie en poids d'émulsifiants anioniques pour 100

parties en poids de solides de résine de silicone . L'homme de l'art est capable de faire varier la proportion entre les constituants pour obtenir une formulation de résine convenable.

En outre, on peut ajouter des constituants facultatifs tels que la formaline à ces émulsions selon l'usage final que l'on entend leur donner, sans nuire sérieusement à leurs propriétés. Un exemple de résine de silicone caractéristique pouvant être utilisée dans les émulsions et les procédés selon la présente invention est le SR 141 qui est disponible auprès de la General Electric Company.

La composition à émulsionner est ensuite mélangée jusqu'à être homogène après quoi on peut provoquer l'émulsification par un passage dans un malaxeur à colloïde de la composition ou par homogénéisation ou mélange de la composition.

Un malaxeur à colloïde convenant à la production de quantité de laboratoire de ces émulsions aqueuses de résine est le malaxeur à colloïde Manton-Gaulin, modèle 2A. Un tel malaxeur possède une ouverture de 1 mm qui est réglable de 0,02 mm à 1 mm et qui peut fonctionner sous la pression atmosphérique ou sous une pression d'alimentation comprise entre 0,35 et 2,81 kg/cm² de N₂. Naturellement, l'homme de l'art est capable d'adapter le procédé selon l'invention aux quantités commerciales d'émulsions aqueuses de silicone qu'il désire produire.

La viscosité de l'émulsion résultante peut être commandée en jouant sur la quantité d'eau comprise dans le mélange. Cela peut être obtenu, au mieux, en formant tout d'abord un prémélange formé d'éthers de cellulose et de résines de silicone avec une partie de l'eau. Ce prémélange peut ensuite être émulsionné en le combinant avec l'émulsifiant anionique

et l'eau restante. Les exemples ci-après démontrent que l'eau peut être également ajoutée en trois fois.

Les résines d'organopolysiloxane qui sont utilisées dans les exemples suivants sont formées fondamentalement de motifs trifonctionnels de formules $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ (motifs T) et $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1,5}$ (motifs T') et de motifs difonctionnels de formules $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ (motifs D) et $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ (motifs D').

Dans la description de chaque résine, le terme silane (PP) se réfère aux parties en poids du précurseur d'organohalogénosilanes nécessaires aux motifs fonctionnels de la résine. Les valeurs approximatives du pourcentage pondéral du silane et du pourcentage en mole du silane sont données à des fins de commodité pour l'homme de l'art. La valeur du pourcentage pondéral de siloxane est révélatrice du nombre approximatif de chaque type de motifs siloxane présents dans une molécule de résine moyenne. Le rapport R : Si est une expression utilisée par l'homme de l'art pour indiquer le nombre relatif approximatif de radicaux organiques associés à chaque atome de silicium et il constitue une mesure utile du degré de di- et tri-fonctionnalité de ces résines de silicone.

Résine de silicone - A

<u>Motifs</u>	<u>PP Silane</u>	<u>% pondéral Silane</u>	<u>% molaire Silane</u>	<u>% pondéral Siloxane</u>
T	149,5	10,6	13	7,34
D	129	25,8	37	22,86
T'	211,5	26,5	23	24,96
D'	253	37,1	27	44,84

Rapport R : Si = 1,64 : 1

Résine de silicone - B

	<u>Motifs</u>	<u>PP Silane</u>	<u>% pondéral Silane</u>	<u>% molaire Silane</u>	<u>% pondéral Siloxane</u>
	T	149,5	24,2	30	17,7
5	D	129	14,0	20	13,1
	T'	211,5	34,4	30	34,23
	D'	253	27,4	20	34,97

Rapport R : Si = 1,40 : 1.

Résine de silicone - C

	<u>Motifs</u>	<u>PP Silane</u>	<u>% pondéral Silane</u>	<u>% molaire Silane</u>	<u>% pondéral Siloxane</u>
10	T	149,5	17,1	20	12,36
	D	129	29,6	40	27,31
	T'	211,5	24,3	20	23,80
15	D'	253	29,0	20	26,53

Rapport R : Si = 1,6 : 1.

Résine de silicone - D

	<u>Motifs</u>	<u>PP Silane</u>	<u>% pondéral Silane</u>	<u>% molaire Silane</u>	<u>% pondéral Siloxane</u>
20	T	149,5	52,6	50	35,17
	D	129	3,8	5	3,88
	T'	211,5	43,6	45	60,95
	D'	253		0	0

Rapport R : Si = 1,05 : 1.

Résines de silicone - E

<u>Motifs</u>	<u>PP Silane</u>	<u>% pondéral Silane</u>	<u>% molaire Silane</u>	<u>% pondéral Siloxane</u>
T	149,5	8,1	10	5,51
5 D	129	27,9	40	24,36
T'	211,5	22,9	20	21,24
D'	253	41,1	30	48,89

Rapport R : Si = 1,7 : 1.

Dans les exemples suivants, toutes les quantités indiquées en partie visent des partie en poids.

Exemple 1

On introduit 20 g de poudre de cellulose Méthocel A-25 dans 500 g d'eau. Le Méthocel A-25 est une méthylcellulose disponible auprès de Dow Chemical Company et dont la viscosité est d'approximativement 25 centipoises à 20°C lorsqu'elle est en solution aqueuse à 2 % . La méthylcellulose est dispersée sous agitation et chauffée à 75 °C pour dissoudre les solides. Pendant le chauffage, il s'échappe environ 150 g d'eau. On ajoute 60 g d'eau supplémentaire à la dispersion ce qui donne une solution de méthylcellulose à approximativement 4,9 %.

La résine de silicone à émulsifier est désignée par l'appellation Résine de silicone - A et il s'agit de solution de résine à 60 % en poids dans le toluène. La résine elle-même est un produit d'hydrolyse de résine condensé et réticulé, formé d'approximativement 10,6 % de méthyltrichlorosilane , 25,8 % de diméthylchlorosilane , 26,5 % de phényltrichlorosilane et 37, 1 % de diphényldichlorosilane, tous ces pourcentages étant exprimés en poids. La solution à 60 % de résine de

silicone - A a une viscosité approximative de 200 centipoises à 20°C.

La résine de silicone - A a été décrite dans le tableau ci-dessus.

- 5 Une fois que la solution de méthylcellulose a été préparée, on la combine avec la résine de silicone - A, l'eau, le lauryl-sulfate de sodium et la formaline pour donner le mélange suivant :

<u>Matériaux</u>	<u>Quantité en poids</u>
10 Résine de silicone - A	60 %
Eau	39,39 %
Méthocel A-25	0,27 %
Lauryl sulfate de sodium	0,16 %
Formaline	0,18 % de la formulation

- 15 Dans la formulation décrite ci-dessus, le Méthocel A-25 est donné en pourcentage de poudre de méthylcellulose contenu dans le mélange sans tenir compte de l'eau comprise dans la solution. Le tout est mélangé jusqu'à être homogène puis malaxé dans un malaxeur à colloïde. Le malaxeur à colloïde a une
- 20 ouverture de 0,25 mm et il travaille sous la pression atmosphérique. Le procédé de malaxage débouche sur l'obtention d'une émulsion de silicone ayant les propriétés suivantes :

% de solides de silicone	37 %
25 Viscosité (Brookfield RVF à 25°C)	1410 centipoises.

Exemple 2

On prépare une solution de méthylcellulose à 1,25 % en ajoutant 25 g de Méthocel A4M (poudre de méthylcellulose ayant une viscosité en solution aqueuse à 2 % de 4000 centipoises à

20°C) à 2000 g d'eau. La poudre de méthylcellulose et l'eau sont mélangées à une température élevée jusqu'à ce que la poudre soit complètement dissoute. On ajoute de l'eau supplémentaire pour remplacer l'eau qui s'est échappée par suite du
5 chauffage de manière à ce que la solution de méthylcellulose obtenue soit à 1,25 %.

La résine de silicone - B est une composition à 50 % de solides de résine de silicone dans le toluène et elle est fondamentalement formée des produits d'hydrolyse de 30 % de
10 méthyltrichlorosilane, 30 % de phényltrichlorosilane, 20 % de diméthylchlorosilane et 20 % de diphényldichlorosilane, ces pourcentages étant des pourcentages molaires. La résine de silicone - B a été décrite dans le tableau ci-dessus.

A 1420 g de solution de méthylcellulose à 1,25 % on ajoute
15 4200 g de résine de silicone - B. Le mélange de résine et de méthylcellulose est mêlé jusqu'à obtenir une composition uniforme. Dans un récipient séparé on constitue un mélange de 1250 g d'eau, 11 g de lauryl sulfate de sodium et de 19 g de formaline. Ce second mélange est ensuite ajouté au mélange de résine B
20 et de méthylcellulose et bien agité. Ensuite, le mélange combiné est passé au malaxeur à colloïde qui là encore a une ouverture de 0,25 mm et travaille sous la pression atmosphérique. L'émulsion résultante est pâteuse et on la dilue avec 600 g
25 d'eau supplémentaire pour obtenir un produit final ayant les propriétés suivantes :

% de solides de silicone	28,6 %
Viscosité	2200 centipoises

Exemple 3

Du fait que les émulsions préparées dans les exemples

1 et 2 ont des viscosités supérieures à 1000 centipoises, on a préparé des émulsions ayant de plus faibles viscosités convenant donc à d'autres fins.

On prépare une solution cellulosique pour cet exemple
 5 en combinant 40 g de Méthocel A-25 (poudre de méthylcellulose décrite ci-dessus) et 40 g de Méthocel E-50 (qui est une poudre d'hydroxypropyl méthylcellulose, ayant une viscosité en solution aqueuse à 2 % de 50 centipoises à 20°C), dispersés dans 2000 g d'eau pour donner une solution cellulosique à 4 %.

10 A 4818 g de résine de silicone - A utilisée dans l'exemple 1, on ajoute 1 106 g de solution cellulosique à 4 % ; ce mélange est mêlé jusqu'à ce qu'il soit homogène. Entre temps, on prépare une seconde solution à partir de 2064 g d'eau , 13 g de lauryl sulfate de sodium et 14 g de formaline. Cette
 15 seconde solution est mélangée à la température ambiante jusqu'à ce qu'elle soit homogène après quoi on ajoute 800 g de cette solution au prémélange d'émulsion contenant la résine de silicone - A. Ce mélange final est mêlé jusqu'à ce qu'il soit homogène puis passé au malaxeur à colloïde sous la pression atmosphérique avec une ouverture du malaxeur de 0,25 mm. La pâte
 20 de résine émulsifiée résultante est dispersée dans le reste de la seconde solution. Après mélange, l'émulsion résultante de résine de silicone a les propriétés suivantes :

% de solides de silicone	36,7 %
25 Viscosité	380 centipoises.

Après deux mois de stockage, on ne note qu'une très petite séparation de l'émulsion et il suffit d'une agitation douce pour redisperser les composants.

Exemple 4

On prépare une solution cellulosique en combinant 7,2 g de Méthocel A-25 et 7,2 g de Méthocel F-50 dans 180 g d'eau. Les solides sont dispersés sous agitation à 80 - 90°C après quoi on refroidit rapidement la température ambiante en introduisant 180 g d'eau glacée dans le mélange. Une fois que la solution de cellulose est homogène, on ajoute 2160 g de solution de résine de silicone - C. La résine de silicone - C est une solution à 80 % de solides de silicone dans le toluène et elle est constituée par le produit d'hydrolyse d'approximativement 20 % de méthyltrichlorosilane, 40 % de diméthyl-dichlorosilane, 20 % de phényltrichlorosilane, et 20 % de diphenyldichlorosilane, ces pourcentages étant exprimés en mole. La résine de silicone - C a été décrite dans le tableau ci-dessus. Le prémélange cellulose-résine est mélangé pendant une demi-heure. Dans l'intervalle, on prépare une solution aqueuse en combinant 5,2 g de lauryl sulfate de sodium, 6,2 g de formaline et 1055 g d'eau. Cette solution aqueuse est ensuite ajoutée au mélange cellulose-résine et mélangée pendant 45 mn supplémentaires. Lorsque le mélange est uniforme, il est émulsionné par passage dans un malaxeur à colloïde ayant une ouverture de 0,20 mm et travaillant sous la pression atmosphérique. L'émulsion de résine de silicone résultante a les propriétés suivantes :

% de solides de silicone	49,0 %
viscosité	2500 centipoises
pH	6,5

Exemple 5

Comme dans l'exemple 4, on disperse 7,2 g de Méthocel A-25

et 7,2 g de Méthocel F-50 dans 180 g d'eau sous agitation ; le mélange est encore refroidi rapidement à la température ambiante en y introduisant 180 g d'eau glacée. Cette solution cellulosique homogène est ajoutée à 2170 g de résine de
5 silicone - D et ce prémélange est mélangé pendant une demi-heure . La résine de silicone - D est une résine dure fortement tri-fonctionnelle qui constitue un véhicule utile pour les revêtements pigmentés et elle est formée d'une solution de solides de silicone à 60 % dans le toluène. La résine D est le
10 produit d'hydrolyse de résine d'approximativement 50 parties de méthyltrichlorosilane, 45 parties de phényltrichlorosilane et 5 parties diméthylchlorosilane, ces quantités étant exprimées en mole. La résine de silicone D a été décrite dans le tableau ci-dessus. Simultanément on prépare une solution
15 aqueuse contenant 1055 g d'eau, 5,4 g de lauryl sulfate de sodium et 6,2 g de formaline. Cette solution aqueuse est ensuite mélangée avec le prémélange de résine et la combinaison est mélangée pendant approximativement 30 minutes. Le mélange homogène est ensuite émulsifié par passage dans un ma-
20 laxeur à colloïde ayant une ouverture de 0,20 mm et travaillant sous la pression atmosphérique. L'émulsion résultante a une teneur en solides de silicone de 30,0 % , un pH de 6,1 et une viscosité de 385 centipoises à 20°C.

Exemple 6

25 On prépare un prémélange cellulosique en mélangeant 4 parties de Méthocel F-50 et 4 parties de Méthocel A-15 avec 100 g d'eau puis on chauffe à approximativement 80°C jusqu'à ce que les poudres de méthylcellulose et d'hydroxypropylcellulose soient dispersées après quoi on ajoute 100 g d'eau glacée

pour refroidir le mélange. A cette solution cellulosique, on ajoute 1200 g de résine de silicone - E qui est une solution de solides de résine à 80 % dans l'huile de naphte VM&P, laquelle résine de silicone est utilisable comme véhicule
5 pour formulation de revêtement résistant à la chaleur. La résine de silicone - E est un produit d'hydrolyse de résine d'approximativement 8 parties de méthyltrichlorosilane, 23 parties de phényltrichlorosilane, 28 parties de diméthyl-
10 parties étant exprimées en poids. La résine de silicone - E a été décrite dans le tableau ci-dessus.

On prépare ensuite une solution aqueuse en combinant 3g de lauryl sulfate de sodium, 3,4 g de formaline avec 585 g d'eau. Cette solution aqueuse est ajoutée au prémélange cel-
15 lulose-résine et mélangée pendant approximativement 30 minutes. Le mélange uniforme est ensuite émulsifié par passage dans un malaxeur à colloïde ayant une ouverture de 0,20 mm et travaillant sous la pression atmosphérique. L'émulsion résultante a une teneur en solides de 49,0 % , un pH de 6,5 % et une vis-
20 cosité de 2500 centipoises à 20°C.

Il est donc évident que l'on peut émulsifier une grande variété de résines de silicone par le procédé selon l'invention de façon qu'elles soient compatibles avec les systèmes aqueux préférés sur le plan de la protection de l'environ-
25 nement.

Exemple 7

On peut préparer une autre émulsion aqueuse de résine de silicone de la manière suivante : on introduit lentement dans un récipient contenant 180 parties d'eau préchauffée

à 80 à 90°C 7,2 parties de Méthocel A-25 et 7,2 parties de Méthocel F-50. Méthocel est une marque appartenant à Dow Chemical Company. Le Méthocel A-25 est une poudre de méthylcellulose de viscosité d'approximativement 25 centipoises à 20°C
5 lorsqu'elle est en solution aqueuse à 2%. Le Méthocel F-50 est une poudre d'hydroxypropyl méthylcellulose qui a une viscosité d'approximativement 50 centipoises à 20°C lorsqu'elle est en solution aqueuse à 2%. Les poudres cellulosiques sont dispersées dans l'eau préchauffée sous agitation et le mélange est
10 refroidi rapidement à 20°C tandis qu'on lui ajoute une quantité supplémentaire de 180 parties d'eau. A cette dispersion on ajoute la résine de silicone qui doit être émulsionnée. La résine de silicone peut être le produit d'hydrolyse de résine mise en forme d'approximativement 30 % en mole de méthyltrichloro-
15 rosilane, 30 % en mole de phényltrichlorosilane, 20 % en mole de diméthylchlorosilane et 20 % en mole de diphényldichlorosilane. La résine est diluée avec du toluène pour qu'elle ait une teneur en solides de résine de silicone de 60 %. On ajoute 2160 parties de cette résine à la dispersion cellulosique préparée ci-dessus en même temps que 1055 parties supplémentaires
20 d'eau, 5,4 parties de lauryl sulfate de sodium et 6,2 parties de formaline. Le mélange global est agité jusqu'à ce qu'il soit homogène après quoi il est passé au malaxeur à colloïde à la pression atmosphérique, le malaxeur ayant une ouverture de 0,20
25 mm pour former l'émulsion. On poursuit l'agitation jusqu'à atteindre la température ambiante. L'émulsion aqueuse de résine de silicone produite par le procédé ci-dessus a une teneur en solides de silicone approximative de 30,7 % et une viscosité d'approximativement 650 centipoises à 20°C.

REVENDEICATIONS

1- Emulsion aqueuse de résine de silicone caractérisée en ce qu'elle est constituée :

(a) de 100 parties en poids d'au moins une composition de résine d'organopolysiloxane formée essentiellement de 0 à 50 %
5 en poids de motifs monofonctionnels de formule $R_3SiO_{0,5}$,
0 à 60 % en poids de motifs di-fonctionnels de formule R_2SiO ,
0 à 100 % en poids de motifs tri-fonctionnels de formule $RSiO_{1,5}$
et 0 à 60 % en poids de motifs tetrafonctionnels de formule
 SiO_2 , R étant un radical hydrocarboné monovalent substitué ou
10 non substitué et ladite résine d'organopolysiloxane ayant un
rapport R : Si d'approximativement 1,0 - 1,99 : 1 ;

(b) de 0,25 à 5 parties en poids d'une combinaison d'agents émulsifiants pour 100 parties de résine d'organopolysiloxane, la combinaison d'agents émulsifiants étant formée de 5 à 95 %
15 en poids d'un agent d'émulsification cellulosique et de 5 à 95 %
en poids d'un tensio actif anionique, la combinaison d'agents émulsifiants étant efficace pour disperser la résine d'organopolysiloxane dans l'émulsion aqueuse ; et

(c) d'eau.

20 2- Emulsion aqueuse de résine de silicone selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'eau est présente en une quantité efficace pour donner une émulsion ayant une teneur en solides de résine de silicone préselectionnée.

3- Emulsion selon la revendication 2, caractérisée en ce
25 que l'eau est présente en une quantité comprise approximativement entre 25 et 400 parties en poids pour 100 parties de résines d'organopolysiloxane.

4- Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle renferme en outre de 0 à 500 parties en poids d'un

solvant organique pour 100 parties d'organopolysiloxane.

5- Emulsion selon la revendication 4, caractérisée en ce que le solvant organique est choisi entre le toluène, le xylène et le benzène.

5 6- Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que les radicaux hydrocarbonés monovalents sont identiques ou différents et choisis entre les radicaux méthyle et phényle.

7- Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que la résine d'organopolysiloxane est formée approximativement
10 de 5 à 40 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$, 0 à 35 % de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, 15 à 65 % de motifs $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1,5}$ et 0 à 50 % en poids de motifs $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$, avec 1,0 à 1,8 radical organique par atome de silicium.

8- Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce
15 que l'agent d'émulsification cellulosique est choisi entre la méthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose et leurs mélanges.

9- Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le tensio-actif anionique est choisi entre le lauryl
20 sulfate de sodium, l'alkyle linéaire benzène sulfonate de sodium, l'alkyle linéaire benzène sulfonate de tri th n^ol amine, l'alpha oléfine sulfonate de sodium, l'alkyl phénol éthoxylate et sulfate d'ammonium, le lauryl éther sulfate d'ammonium, l'alkyl éther sulfate d'ammonium, l'ester dialkylque d'acide
25 sulfosuccinique sodique, le cumène sulfonate de sodium et le xylène sulfonate d'ammonium.

10- Procédé de préparation d'une émulsion aqueuse de résine de silicone, caractérisé en ce qu'il consiste :

-I) à combiner (a) 100 parties en poids d'au moins une
30 composition de résine d'organopolysiloxane formée essentiellement

de 0 à 50 % en poids de motifs mono-fonctionnels de formule $R_3SiO_{0,5}$, 0 à 60 % en poids de motifs di-fonctionnels de formule R_2SiO , 0 à 100 % en poids de motifs tri-fonctionnels de formule $RSiO_{1,5}$, et 0 à 60 % en poids de motifs tétrafonctionnels de formule SiO_2 , où R est un radical hydrocarboné monovalent substitué ou non substitué, la résine d'organopolysiloxane ayant un rapport R : Si d'approximativement 1,0 - 1,99:1 ;

(b) 0,25 à 5 parties en poids d'une combinaison d'une combinaison d'agents émulsifiants pour 100 parties de la résine d'organopolysiloxane, la combinaison d'agents émulsifiants étant formée de 5 à 95 % en poids d'un agent d'émulsification cellulosique et de 95 à 5 % en poids d'un tensio-actif anionique, la combinaison d'agents émulsifiants étant efficace pour disperser la résine d'organopolysiloxane dans l'émulsion aqueuse ; et

(c) d'eau ; et

II) à émulsionner la combinaison de (a), (b) et (c).

11- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'étape d'émulsification est accomplie par passage dans un malaxeur à colloïde.

12- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à prémélanger la combinaison d'agents émulsifiants ou une partie de cette combinaison avec une partie de l'eau avant de combiner les agents émulsifiants avec la résine d'organopolysiloxane et une partie restante d'eau.

13- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'eau est utilisée en une quantité efficace pour donner une émulsion ayant une teneur en solides de résine de silicone présélectionnée.

14- Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce

l'eau est utilisée en une quantité approximativement comprise entre 25 et 400 parties en poids pour 100 parties de résine d'organopolysiloxane.

5 15- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à ajouter de 0 à 500 parties en poids d'un solvant organique pour 100 parties de résine d'organopolysiloxane.

10 16- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi entre le toluène, le xylène et le benzène.

17- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les radicaux hydrocarbonés monovalents sont identiques ou différents et choisis entre les radicaux méthyle et phényle .

15 18- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la résine d'organopolysiloxane est formée approximativement de 5 à 40 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$, 0 à 35 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, 15 à 65 % en poids de motifs $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1,5}$ et de 0 à 50 % en poids de motifs $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$,
20 avec 1,0 à 1,8 radical organique par atome de silicium.

19- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent d'émulsification cellulosique est choisi entre la méthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose et leurs mélanges.

25 20- Emulsion selon la revendication 10, caractérisée en ce que le tensio-actif anionique est choisi entre le lauryl sulfate de sodium, l'alkyl linéaire benzène sulfonate de sodium, l'alkyl linéaire benzène sulfonate de triéthanol amine, l'alpha oléfine sulfonate de sodium, l'alkyl phénol éthoxylate
30 et sulfate d'ammonium, le lauryl éther sulfate d'ammonium ,

l'alkyl éther sulfate d'ammonium, l'ester dialkylique d'acide sulfosuccinique sodique, le cumène sulfonate de sodium et le xylène sulfonate d'ammonium.

21- Procédé de préparation d'une émulsion aqueuse de rési-
5 ne de silicone caractérisé en ce qu'il consiste à :

(a) disperser un ou plusieurs agents émulsifiants cellulose-
siques dans l'eau jusqu'à obtenir un mélange homogène ;

(b) ajouter une résine d'organopolysiloxane au mélange
uniforme pour obtenir un prémélange cellulose/résine de sili-
10 cone ;

(c) combiner un tensio-actif anionique dans de l'eau sup-
plémentaire ;

(d) ajouter le mélange tensio-actif anionique/eau au pré-
mélange cellulose/résine de silicone et à mêler l'ensemble
15 jusqu'à ce qu'il soit homogène ; et à

(e) émulsionner la résine d'organopolysiloxane pour donner
l'émulsion aqueuse de résine de silicone.