(19) DANMARK

(11) **DK 174816 B1**

(12) PATENTSKRIFT

Patent- og
Varemærkestyrelsen

(51) Int.Cl⁷.: **C 08 F 8/42** **C 09 D 127/22**

(21) Patentansøgning nr: **PA 1992 01255**

(22) Indleveringsdag: **1992-10-14**

(24) Løbedag: **1992-10-14**

(41) Alm. tilgængelig: **1993-07-08**

(45) Patentets meddelelse bkg. den: **2003-12-01**

(30) Prioritet: **1992-01-07 US 817721**

(73) Patenthaver: **Bayer Corporation, 333 Coney Street, East Walpole, Massachusetts 02032, USA**

(72) Opfinder: **Mark W. Boden, 23 Maple Street, Millbury, MA 01527, USA**
Vincent A. Perciaccante, 5 Fredrickson Road, Norfolk, MA 02056, USA
Stephen B. Ruiz, 30 Union Park 2, Boston, MA 02118, USA

(74) Fuldmægtig: **Zacco Denmark A/S, Hans Bekkevolds Allé 7, 2900 Hellerup, Danmark**

(54) Benævnelse: **Copolymer af polyvinylchlorid og substitueret alkyltrialkoxysilan, fremgangsmåde til fremstilling af denne copolymer samt anvendelse af denne copolymer**

(56) Fremdragne publikationer:
GB A 1485263
US A 4341686

(57) Sammendrag:

Nye polymerer der fremstilles ved nucleophil substitution ved stuetemperatur af PVC med substituerede alkyltrialkoxysilaner og som kan hærdes ved stuetemperatur for at give sammenklæbning af PVC til hydrofile substrater. Polymererne er særlig nyttige som adhæsionspromotorer i ionselektive elektroder. En fremgangsmåde til fremstilling af sådanne polymere, elektrodebelægning omfattende sådanne polymere og en fremgangsmåde til at belægge elektrodesubstrater, hvorved funktionen af ionselektive elektroders respons forbedres meget.

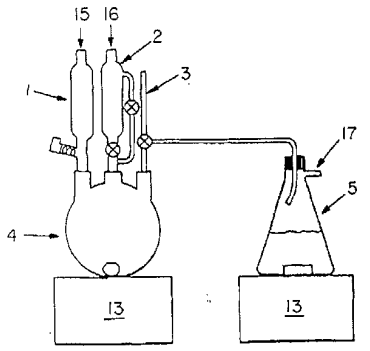

Fig. 1

Den foreliggende opfindelse angår nye copolymere omfattende polyvinylchlorid og substitueret alkyltrialkoxysilan en fremgangsmåde til deres fremstilling og anvendelse af sådanne copolymerer.

Reaktionen af nucleophile stoffer med polyvinylchlorid (PVC) er kendt, Ma, S.C. et al, Anal. Chem. 60 (1988) 2293; Chenh, P. et al, Nat'l. Sci. Council Monthly, ROC (1988) 8(4) (1988) 313; Biswas, Mukul et al, Indian J. of Technol. 28 (1990) 111. Det er imidlertid ikke almindeligt at derivatisere PVC til de fleste anvendelser på grund af polymerens skrøbelighed og den relativt vanskelige substitutionsreaktion. Forhøjede temperaturer kan føre til dehydrochlorering, hvilken proces er autokatalytisk. Additionen af nucleophiler kan ligeledes katalysere denne proces. Den resulterende polymernedbrydning accelereres også af lys, navnlig når polymeren er i opløsning og ved forhøjede temperaturer. Derivatiseringen af PVC ved reaktion med aminer udføres normalt ved høje temperaturer, ibid Ma; Chenh; Biswas, og/eller i et ikke-opløsningsmiddel såsom methanol, ibid, Ma; Chenh. I første omgang er resultatet en PVC, som er alvorlig nedbrudt og i anden omgang er resultatet en polymer, som kun er delvist derivatiseret. I det ekstremt værste tilfælde, er nucleophilen simpelt hen indfanget i polymermatricen, hvilket giver anledning til en tilsyneladende substitutionsreaktion.

PVC benyttes i et antal anvendelser, i hvilke det er ønskeligt at have sammenklæbning mellem PVC'en og et substrat. Alment opnås sammenklæbning ved behandling af den pågældende overflade med en silan såsom dimethyldichlorsilan, Harrison, D.J., J. Electroanal. Chem. 202 (1986) 75; Moody, G.J. et al, Analyst 113 (1988) 1703; Petrarch Systems, "Silicon Compounds, Register and Review" (1987) 54. I sådanne tilfælde skyldes sammenklæbningen hydrophobe vekselvirkninger og ikke dannelsen af covalente kemiske bindinger. Sammenklæbningen kan forbedres noget ved at benytte en silan, som kan danne hydrogenbindinger med PVC'en, idet disse vekselvirkninger er stærkere end simple hydrophobe vekselvirkninger.

En måde at omgå den temmelig dårlige sammenklæbning på, der opnås ved disse fremgangsmåder er at opvarme PVC'en kraftigt i tilstedeværelse af et bindemiddel, hvorefter den påføres substratet, Chakrabarti, S. et al, U.S. patent 4 341 686. Dette fører igen til en nedbrydning af polymeren ved dehydrochlorering. Materialet, der opnås ved denne fremgangsmåde, er ligeledes ikke veldefineret, ligesom den nødvendigvis heller ikke er krydsbundet igennem hele polymerlaget.

Et område, hvor PVC-sammenklæbning er særlig vigtig er inden for området af ionselektive elektroder, herefter henvist til som ISE'er. En sammenbygget del af disse elektroder er membranerne, som indeholder de ionselektive komponenter. Disse membraner fremstilles ofte af kraftigt plasticeret PVC, hvori indholdet af blødgøringsmiddel i virkeligheden næsten altid er større end PVC-indholdet. Dette faktum er vigtigt, idet sammenklæbning af denne membran med en vilkårlig overflade er ekstrem vanskelig at opnå på grund af den olieagtige natur af blødgøringsmidlerne.

Den svigtende sammenklæbning af membranen med elektrodesubstratet kan føre til kortslutning eller til dannelse af et shunt mellem arbejdselektroden og af referenceelektroden, når elektroden neddyppes i en vandig analyt.

En anden ulempe af de kraftigt plasticerede formuleringer, der benyttes i ISE'er, er deres evne til over en lang tidsperiode at flyde ud. Membraner er i virkeligheden en viskøs væske, hvorfor lagring af elektroderne kan resultere i membraner, der ikke har en ensartet tykkelse. Det faktum, at den nye polymer tværbinder ved hærdning, forhindrer de resulterende membraner i at flyde ud.

Resume af opfindelsen

Den foreliggende opfindelse angår nye polymerer og en fremgangsmåde til deres fremstilling. Polymererne blev fremstillet ved nucleophil substitution ved stuetemperatur af PVC med substituerede alkyltrialkoxysilaner, som kan

hærdes ved stuetemperatur for at give sammenklæbning af PVC med hydrophile substrater. Disse polymerer er særlig nyttige som adhæsionspromotorer i ionselektive elektroder. Opfindelsen angår ligeledes anvendelse af disse adhæsive primere til plane elektrodesubstrater for at give en meget forbedret funktion af ISE'ernes respons.

Kort beskrivelse af tegningen

Fig. 1 viser et apparat, som benyttes til at syntetisere PVC-copolymerbelægningerne, og fig. 2 viser et apparat til at opnå et konstant tryk, som benyttes til at holde en inert atmosfære ved 1 atmosfæres tryk til brug i reaktionen.

Detaljeret beskrivelse

Den foreliggende opfindelse angår syntesen og brugen af polymerbelægninger, som er kemisk bundet til elektroder. I udviklingsprocessen af disse materialer blev der udviklet nye polymerer såvel som fremgangsmåder til fremstilling af disse polymerer. Endvidere blev der udviklet nye måder til at opnå adhæsive membraner til ISE'er på.

Det har længe været kendt, at silaner, der benyttes til at belægge metaller, glas og andre overflader, som indeholder hydroxygrupper eller oxider, ibid, Petrarch systems. Denne proces, der betegnes silanering, benyttes som en måde til at gøre overflader hydrofobe og i dette tilfælde som en måde til at reducere den drivende kraft for migrering af vandige forureninger under membraner.

Ved at danne en polymer der ville klæbe kemisk til overfladen, kunne man fremstille en meget mere holdbar belægning og således forlænge elektrodernes levetid betydeligt. Den nødvendige polymer var en, som ikke blot ville klæbe til elektroden, men som ligeledes ville tilvejebringe den matrix, der er nødvendig for ion-bestemmelsen. Endvidere viste de nye polymerer sig at

kunne reducere dannelsen af kortslutninger under membranen, som skyldtes vandlækage, meget.

Ifølge opfindelsen er polymeren en ny forbindelse af PVC og substitueret alkyltrialkoxysilan, herefter henvist til som ATAS. Den foreliggende polymer blev syntetiseret ved at reagere PVC med en substitueret ATAS i tilstedeværelse af et polært aprotisk opløsningsmiddel. Reaktionstemperaturer fra 5 til 100 °C blev vurderet og fundet acceptable for denne reaktion, skønt en reaktionstemperatur ved stuetemperatur, ca. 20 °C, blev fundet at være optimale. Denne reaktion viste sig at virke for en PVC med vilkårlig molekylvægt, nemlig for molekylvægte på 1000 og større. Det foretrukne molekylvægtområde viste sig at være fra 10.000 til 100.000, medens den optimale molekylvægt viste sig at være ca. 62.000.

Alment kan forbindelser med strukturen

$$R_1\text{-}R_2\text{-}Si\text{-}(OR)_3$$

benyttes til at reagere med PVC'en, hvori R_1 kan være en aminogruppe eller en mercaptogruppe, R_2 kan være en alkylgruppe eller en aromatisk gruppe eller en vilkårlig organisk spacergruppe, f.eks. en ether, en alken, en keton, en ester, etc., R kan være en vilkårlig alkylgruppe, hvilken indbefatter f.eks. methyl, ethyl, etc., og de tre R-substituenter behøver ikke at være den samme.

Det viste sig, at molforholdet mellem PVC og ATAS i reaktionen kunne variere fra 100:1 til 1:10 med et foretrukkent forhold mellem 20:1 og 1:3. Det optimale forhold viste sig at være ca. 5:1.

Når først reaktionen mellem PVC og ATAS foregår, dannes forbindelser med formlen

$$(CH_2\text{-}CHCl)_x - (CH_2\text{-}CHR_3\text{-}R_4\text{-}Si\text{-}(OR)_3)_y$$

I disse copolymere er R_3 enten en aminogruppe eller en mercaptogruppe, R_4 er alkyl, en aromatisk gruppe, og R er en vilkårlig alkylgruppe, hvori de tre R-substituenter ikke behøver at være den samme.

Copolymeren har vist sig at fungere tilfredsstillende, når forholdet y:x varierer fra 1:20 til 1:500. Det foretrukne forhold viste sig at være fra 1:100 til 1:200, mens det optimale forhold viste sig at være ca. 1:170, eller ca. 0,6%.

Det foretrukne aprotiske opløsningsmiddel, der benyttes i syntesen af PVC-silan er hexamethylphosphoramid (HMPA). Eksempler på andre egnede opløsningsmidler omfatter, men er ikke begrænset til dimethylsulfoxid (DMSO); 2-methylpyrrolidinon; 1,3-dimethylimidizolonon; 1,3-dimethyl-2-pyrimidinon; 1-methyl-2-pyrrolidon; 1,3-dimethyl-2-imidazolinon; N,N-dimethylformamid; og N,N-dimethylacetamid. Disse opløsningsmidler skal renses meget omhyggeligt og tørres for at fjerne ethvert spor af vand og/eller basiske bestanddele og andre urenheder. PVC er opløselig i HMPA men ikke i DMSO. Reaktionen kan derfor udføres som en et- eller to-faseproces.

Det er ønskeligt, at reaktionen foregår ved stuetemperatur for at undgå nedbrydning af PVC'en. Dernæst er det ønskeligt, at reaktionen udføres under et tæppe af en tør inert gas fortrinsvis nitrogen eller argon for at forhindre oxidation af polymeren. For det tredie er det ønskeligt, at systemet ligeledes holdes frit for lys for at forhindre fotonedbrydning af polymeren under reaktionen. For det fjerde skal systemet tørres meget omhyggeligt for at undgå en for tidlig hærdning af produktet. De første tre af disse foranstaltninger har vist sig at forhindre misfarvning på grund af konjugeret alkendannelse, idet alle tre eller en vilkårlig kombination af dem katalyserer dehydrochloreringen i PVC.

I US patentskrift nr. 4 341 686 blev en PVC og substitueret ATAS blandet på påføringstidspunktet og dernæst opvarmet til 80 °C for at tilvejebringe et klæbemiddel til sammenklæbning af dæklag af cellulære og ikke-cellulære

polyurethanlag. Produktet var ikke isoleret eller identificeret. Den umiddelbart dannede polymer er derimod en isoleret og derfra tydelig forskellig kemisk forbindelse med kendt sammensætning. Fremgangsmåden til klæbning, der er beskrevet i US patentskrift nr. 4 341 686, afhænger af migreringen af silan til overfladen af polymeren, hvor den hærdes ved forhøjede temperaturer.

En fordel ved den foreliggende polymer er, at siloxangrupperne er dispergeret overalt i polymerfilmen. Dette giver ved hædning anledning til et ensartet tværbundet system, hvilket giver styrke igennem hele polymerlaget frem for blot ved overfladen. Endvidere er den umiddelbart dannede polymer meget mere fleksibel, idet den muliggør påføring under forskellige betingelser og hærdning ved stuetemperatur. Denne egenskab er især vigtig ved brug i ISE'er, idet elektrokemien er meget følsom overfor polymermatricen; kun minimale variationer fra moder-PVC'en kan gøres uden at påvirke ydeevnen signifikant.

Ved brug af de nye polymerer til belægning på substrater fremstilles opløsninger af den substituerede PVC i et flygtige opløsningsmidler f.eks. vandfrit tetrahydrofuran i en koncentration på mellem 0,1 og 10 vægt-%. Den optimale koncentration var ca. 1 vægt-%. Substraterne blev belagt for at give lag med en tykkelse fra 0,1 til 10 µm, fortrinsvis 1 µm. Hærdetider varierede fra 2 til 24 timer afhængigt af hærdningstemperaturen, som kunne variere fra temperaturer under stuetemperatur, så lavt som ca. 0 °C, op til temperaturer på ca. 100 °C. Den foretrukne hærdningstemperatur var stuetemperatur. Klæbningen blev forbedret ved at dyppe det belagte substrat i vand i 5 minutter før hærdningen.

Variationsanalyse af den umiddelbart dannede polymer viste, at den optimalt fungerende polymere havde fra 0,5 til 0,6% af PVC'ens chlor reageret med silan. En noget mindre foretrukken, men stadig meget god funktion blev opnået for en substitution af chlor i området fra 0,15 til 4,5%. Andre procentsubstitutioner fra 0,05% op til det punkt, hvor polymeren ikke opfører sig som

PVC, hvilket er bestemt af den særlige anvendelse, har ligeledes vist at fungere tilfredsstillende.

Reaktionen af PVC med ATAS frigøre som et biprodukt både hydrogen og chloridioner. Det et nyttigt at tilføre et proton udskylningsmiddel til systemet for at fjerne den hydrogen, som frigøres sammen med chlor, når PVC'en reagerer med ATAS'en. Den krævede mængde protonudskylningsmiddel afhænger af mængden af den opnåede substitution. Forholdet mellem mol udskylningsmiddel og mol totalt chlor i PVC-udgangsmateriale har været undersøgt, og en acceptabel funktion blev fundet, når forholdet er i området mellem 1:100 og 10:1. Foretrukne forhold har vist sig at ligge mellem 1:20 og 10:1. Optimal funktion blev fundet, når forholdet er ca. 1:10.

Reaktionsbiproduktet, hydrogenchlorid (HCl) kan fjernes ved reaktion med hindrede baser såsom 2,6-di-t-butylpyridin, diazobicycloforbindelser, såsom 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,8-diaza-[5.4.0]undec-7-en, eller ved tertiære aminer såsom tridodecylamin, diisopropylethylamin eller di-t-butylethylamin. Derudover kan HCl fjernes ved reaktion med overskuddet af substitueret ATAS, idet der er et stor overskud af denne forbindelse i reaktionen.

De umiddelbart dannede polymerer og fremgangsmåderne til belægning af disse på substrater er nyttige primært som adhæsionspromotorer ionselektive og plane elektroder. Det skal understreges, at den foreliggende belægningsteknik primært er nyttig for elektroder, der fremstilles af glas eller aluminium eller andre metal/metaloxider. De er imidlertid også nyttige på vilkårlige materialer, der har hydroxylgrupper eller andre grupper, som kan reagere med den substituerede ATAS.

Polymermaterialerne og teknikkerne, der er beskrevet heri, kan ligeledes finde anvendelse inden for forskellige andre områder. F.eks. kan materialerne og fremgangsmåderne anvendes inden for klæbning.

EKSEMPEL 1

Apparatet, der benyttes til at syntetisere PVC-copolymerbelægningerne er vist på fig. 1. 1 er en pulvertilsætningstragt. 2 er en trykudligningstilsætningstragt. 3 er et prøveudtagnings- og udtrækningsrør med en trevejs stophane. 4 er en trehalset rundbundet kolbe. 5 er en Erlenmeyer flaske med sidearm indeholdende udfældningsopløsningsmiddel. 13 repræsenterer omrører.

Fig. 2 repræsenterer apparatet, der fungerer ved konstant tryk, og som benyttes til at producere en inert atmosfære ved 1 atmosfæretryk til brug i reaktionen. 6 er en Erlenmeyer kolbe med en gummiprop 20 med to huller, der har et kviksølv reservoir 7. En åbning er forbundet til atmosfæren 18, mens den anden er forbundet til resten af systemet. 8 er en kolbe med sidearm, der indeholder kaliumhydroxid småkugler 9, og som er dækket med glasuld 10. Sidearmen er forbundet til en vakuumledning, medens udledningen af denne kolbe er forbundet via en trevejs stophane 21 til enten at bringe systemet i ligevægt eller til en inert gas 12. For at opnå et konstant tryk i et inert gasmiljø indføres der vakuum i det konstante tryksystem ved ledningen 11 for at fjerne alle gasser fra systemet. Ledningen 11 lukkes dernæst tæt og ledningen 12 åbnes for at indføre argon eller en anden inert gas til systemet indtil trykket igen er i ligevægt med atmosfæren. Denne procedure gentages to yderligere gange for at sikre fjernelse af al oxygen fra systemet. Udledningen 14 forbindes dernæst til de passende indløb til reaktionssystemet 15, 16 eller 17 uden at åbne systemet til atmosfæren.

Alt glasudstyr, der benyttes i reaktionen, er belagt med sort plastik, for at udelukke lys under reaktionen. Reaktionen holdes under et tæppe af argon eller en anden inert gas ved atmosfærisk tryk. Først sættes systemet op med en afmålt mængde PVC i pulvertragten og en afmålt mængde af den substituerede ATAS i tilsætningstragten. Et protonudskylningsmiddel kan ligeledes tilsættes til tilsætningstragten. Opløsningsmidlet for reaktionen er til stede i den ønskede mængde i den rundbundede kolbe.

Opløsningsmidlet renses for at fjerne aminer. Den refluxes i tilstedeværelse af 4-nitrophenyl-hippyrinsyreester i 24 timer. Blandingen afkøles og rent opløsningsmiddel isoleres ved destillation under vakuum. Destillatet omrøres ved 50 °C over bariumoxid i en atmosfære af tør nitrogen i 24 timer. Opløsningsmidlet isoleres dernæst ved destillation under vakuum og processen gentages for at opnå et rent, tørt opløsningsmiddel til reaktionen.

5 g (0,08 mol) polyvinylchlorid tilsættes langsomt og med hurtig omrøring til 100 ml HMPA HMPA'et har tidligere været indgående renset som beskrevet ovenfor. Opløsningen omrøres dernæst i 24 timer (en forudbestemt tidsperiode) ved stuetemperatur for at sikre, at al PVC er opløst i opløsningsmidlet. Efter denne tidsperiode tilsættes 3,6 g (0,016 mol) aminopropyltriethoxysilan dråbevis til den hurtigt omrørte reaktionsblanding. Opløsningen omrørtes dernæst under disse betingelser i 48 timer. Opløsningen oprenses ved tilsætning af 2 liter tør og destilleret methanol, stadig under en inert atmosfære. Den faste polymere filtreres fra under en inert atmosfære, hvorefter den genopløses i omhyggeligt tørt tetrahydrofuran og udfældes i hexan. Bemærk at polymeren fortsættes holdt under en inert atmosfære. Filtreringen, genopløsningen og udfældning i hexan gentages endnu en gang. Processen giver ca. 80% af det teoretiske mængde produkt med en substitution, dvs. forholdet mellem silicium og chlor på 0,6%. Det skal understreges, at en vilkårlig indførelse af vand på en vilkårligt trin i processen vil føre til en for tidlig hærdning af polymeren, hvilket gør den uopløselig og ubrugelig for yderligere procestrin.

EKSEMPEL 2

En fremgangsmåde der er sammenlignelig med den, der blev benyttet i eksempel 1, blev benyttet på nær, at HMPA blev substitueret med andre polære aprotiske opløsningsmidler. De benyttede opløsningsmidler var 2-methylpyrrolidinon, 1,3-dimethylimidizolonon, N,N-dimethylformamid, 1,3-dimethyl-2-pyrimidinon og dimethylsulfoxid. Resultaterne var som følger:

Opløsningsmiddel	% substitution
hexamethylphosphoramid	0,60-0,79
1,3-dimethyl-2-imidazolinon	0,78
1,3-dimethyl-2-pyrimidinon	1,5
dimethylsulfoxid	0,17
2-methyl-1-pyrrolidinon	4,5

EKSEMPEL 3

En fremgangsmåde der er sammenlignelig med den, der blev benyttet i eksempel 1, blev benyttet på nær, at aminopropyltriethoxysilan blev substitueret med forskellige silaner De benyttede silaner var aminopropyltrimethoxysilan og mercaptopropyltriethoxysilan.

EKSEMPEL 4

En fremgangsmåde der er sammenlignelig med den, der blev benyttet i eksempel 1, blev benyttet på nær, at et protonudskylningsmiddel blev tilsat. De følgende protonudskylningsmidler blev benyttet:

2,6-di-t-butylpyridin,
1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan
1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-en,
1,8-diaza[5.4.0]undec-7-en,
tridodecylamin,
diisopropylethylamin eller
di-t-butylethylamin.

Det skal bemærkes, at tilsætning af disse udskylningsmidler er særlig vigtig i reaktioner, der involverer mercaptosilaner.

Udskylningsmidlerne tjener til at fjerne HCl, som ville kunne forårsage dehydrochlorering.

EKSEMPEL 5

En fremgangsmåde der er sammenlignelig med den, der blev benyttet i eksempel 1, blev benyttet på nær, at forskellige mængder substitueret ATAS blev benyttet. Resultaterne er vist nedenfor.

Mol ATAS	Mol PVC	Reaktionstid (min.)	Substitution
1	1	24	0,63
0,2	1	48	0,60
3	1	24	1,5

EKSEMPEL 6

De ovenfor beskrevne nye polymere blev analyseret ved brug af de følgende teknikker. Procentsubstitution blev bestemt ved grundstofanalyse, idet forholdet mellem nitrogen og/eller silicium og det fundne chlor i produktet blev benyttet. Grundigheden ved fjernelsen af opløsningsmidlet blev ligeledes bestemt ved grundstofanalyse, idet forholdet mellem silicium og nitrogen blev benyttet. En fuldstændig fjernelse blev opnået, når forholdet er 1:1. FTIR-analyse blev ligeledes benyttet til at bekræfte fuldstændig fjernelse af opløsningsmidlet. Resultat af typiske analyser er vist nedenfor.

Grundstofanalyse

Grundstof	% fundet
Carbon	38,84
Hydrogen	4,91
Nitrogen	0,12

Chlor	53,45
Silicium	0,24

EKSEMPEL 7

Påføringsmetoden der blev benyttet til at belægge plane substrater med den substituerede PVC, er som følger.

Den substituerede PVC opløses i vandfrit tetrahydrofuran for at give en 1 vægt-% opløsning For at minimere forurening af vand og for tidlig polymerreaktion blandes opløsningen i en tør handskeboks og lagres i en presilaniseret flaske med en septumhætte. Substratet renses før belægningen ved teknikker, der er egnet til fjernelse af overfladepartikler og organisk forurening (fedt). Den foretrukne metode, der blev benyttet, var rensning med vand, N_2-skylning for at tørre, og plasma-ætsning (en cyclus med 3 minutter oxygen og 5 minutter argon blev benyttet ved 300 watt). Efter fjernelse af plasma-ætseren blev substratet spin-belagt med substitueret PVC opløsning for at give et ca. 1 µm tykt lag. Hærdningen finder sted ved stuetemperatur ved en høj fugtighed over en periode på 24 timer.

EKSEMPEL 8

En påføringsmetode der er sammenlignelig med den, der blev benyttet i eksempel 7, blev benyttet på nær, at de belagte substrater blev hærdet ved 80 °C i 2 timer. Den kortere hærdningstid blev opnået på bekostning af en forøget nedbrydning af PVC.

EKSEMPEL 9

En påføringsmetode der er sammenlignelig med den, der blev benyttet i eksempel 7 og eksempel 8, blev benyttet på nær, at ikke-plane substrater blev belagt ved brug af teknikker, der er egnet for deres geometrier såsom dyppebelægning og sprøjtebelægning.

Patentkrav:

1. Copolymer, kendetegnet ved, at det har den generelle formel

$$(CH_2\text{-}CHCl)_x - (CH_2\text{-}CHR_3\text{-}R_4\text{-}Si\text{-}(OR)_3)_y$$

hvor R_3 er enten en aminogruppe eller en mercaptogruppe, R_4 er en alkylen eller en aromatisk gruppe, og R er en vilkårlig alkylgruppe, hvori de tre R-substituenter ikke behøver være den samme.

2. Copolymer ifølge krav 1, kendetegnet ved, at molekylvægten af polyvinylchloridudgangsmaterialet er større end 1.000, fortrinsvis mellem 10.000 og 100.000, især ca. 62.000.

3. Copolymer ifølge et vilkårligt af kravene 1 eller 2, kendetegnet ved, at chlor-procenten i polyvinylchloridudgangsmaterialet, som reagerer med substitueret alkyltrialkoxysilan, er større end eller lig 0,05%, fortrinsvis mellem 0,15 og 4,5%, især ca. 0,6%.

4. Fremgangsmåde til fremstilling af en copolymer ifølge et vilkårligt af kravene 1-3, kendetegnet ved, at polyvinylchlorid reageres med substitueret alkyltrialkoxysilan i tilstedeværelse af et polært aprotisk opløsningsmiddel.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, kendetegnet ved, at forholdet x:y er mellem 100:1 og 1:10, fortrinsvis mellem 20:1 og 1:3, især ca. 5:1.

6. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 4-5, kendetegnet ved, at reaktionen udføres ved en temperatur mellem 5 og 50 °C, fortrinsvis ca. 20 °C.

7. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 4-6,

k e n d e t e g n e t ved, at det aprotiske opløsningsmiddel er valgt blandt hexamethylphosphoramid, dimethylsulfoxid, 2-methylpyrrolidinon, 1,3-dimethylimidizolonon, 1,3-dimethyl-2-pyrimidinon, 1-methyl-2-pyrrolidon, 1,3-dimethyl-2-imidazolinon, N,N-dimethylformamid og N,N-dimethylacetamid, fortrinsvis hexamethylphosphoramid.

8. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 4-7, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionen udføres i et to-fase system.

9. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 4-7, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionen udføres i et et-fase system.

10. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 4-9, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionen udføres i et miljø, der omfatter en tør inert gas, fortrinsvis argon eller nitrogen.

11. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 4-10, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionen udføres i mørke.

12. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 4-11, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionen udføres i tilstedeværelse af et protonudskylningsmiddel eller til hvilken reaktion, et protonudskylningsmiddel tilsættes efter at reaktionen er begyndt, idet protonudskylningsmidlet især er valgt blandt hæmmede baser, diazobicycloforbindelser, tertiære aminer og overskud af substitueret ATAS, især er protonudskylningsmidlet valgt blandt 2,6-di-t-butylpyridin, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,8-diaza[5.4.0]undec-7-en, tridodecylamin, diisopropylethylamin eller di-t-butylethylamin.

13. Fremgangsmåde ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t ved, at molforholdet mellem protonudskylningsmiddel og chlor i udgangsmaterialet er fra 1:100 til 10:1, fortrinsvis mellem 1:20 og 10:1, især ca. 1:10.

14. Anvendelse af en copolymer ifølge krav 1-3 til belægning på elektroder.

15. Anvendelse ifølge krav 14, k e n d e t e g n e t ved, at elektroden er en ionselektiv elektrode eller en plan elektrode.

16. Anvendelse ifølge kravene 14 eller 15, k e n d e t e g n e t ved, at de har en tilstrækkelig tværbinding til, at belægningen har en ikke-udflydende karakteristik af et fast stof.

17. Anvendelse ifølge et vilkårligt af kravene 14-16, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter mellem 0,1 og 10 vægt-% substitueret polyvinylchloridcopolymer i et fugtigt opløsningsmiddel, fortrinsvis ca. 1 vægt-%.

18. Anvendelse ifølge krav 17, k e n d e t e g n e t ved, at opløsningsmidlet er vandfrit tetrahydrofuran.

19. Anvendelse ifølge et vilkårligt af kravene 14-18, k e n d e t e g n e t ved, at belægning efter hærdning udgør et fra 0,1 til 10 µm tykt lag, fortrinsvis ca. 1 µm tykt.

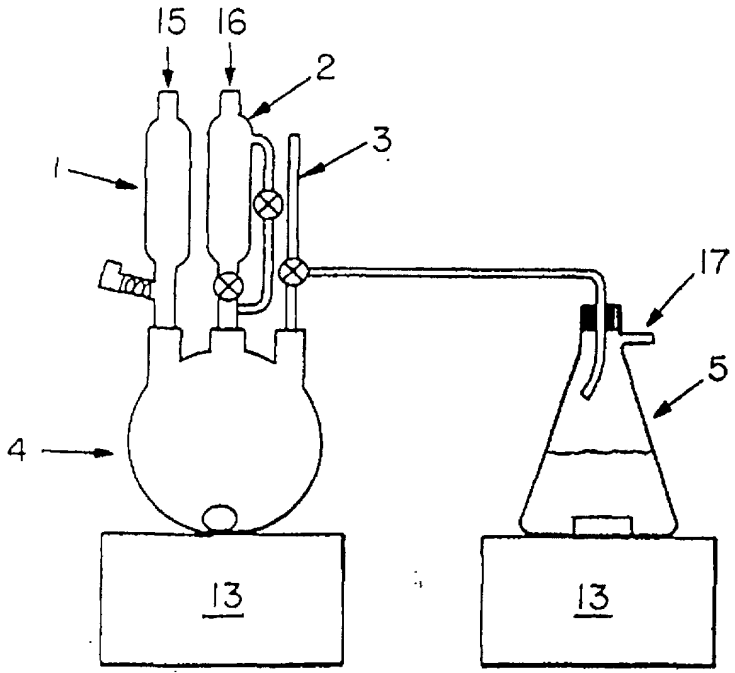

Fig. 1

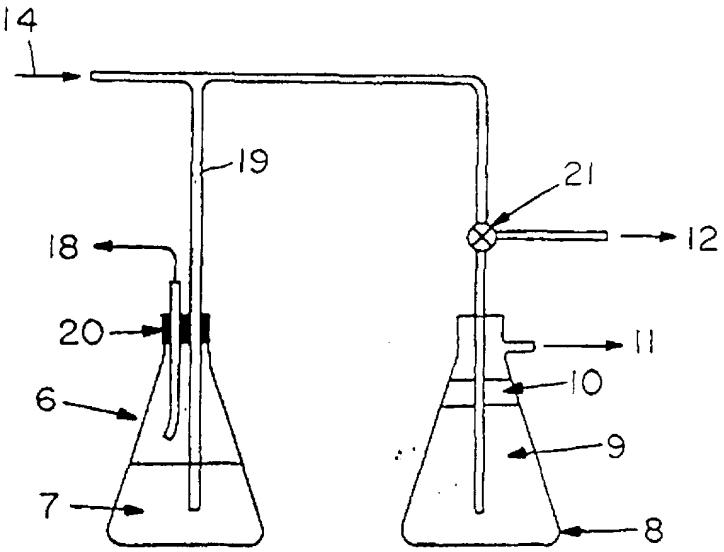

Fig. 2

DK 174816 B1