



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64383

C (45) Patentti myönnetty 10 11 1923
Patent meddelat

(51) Kv.lk. 3/Int.Cl. 3 C 08 G 63/76, C 03 C 25/02

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	782062
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	28.06.78
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	28.06.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	06.01.79
(44) Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	29.07.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	05.07.77

USA(US) 813074

(71) Union Carbide Corporation, 270 Park Avenue, New York, N.Y. 10017,
USA(US)

(72) Enrico James Pepe, Amawalk, N.Y., James Glenn Marsden, Amawalk, N.Y.,
USA(US)

(74) Oy Borenius & C:o Ab

(54) Polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaani, menetelmä sen valmistamiseksi
ja sen käyttö lasin pinnoitteena ja kiinnitarttumista edistävänä
aineena - Polyester-aminoalkylalkoksisilan, förfarande för dess fram-
ställning och dess användning som överdrag och adhesionsförbättrande
medel för glas

Hartsien lujittaminen lasikuidulla on ennestään tunnettua. Niinpä on seuraavissa patenteissa selitetty hartsien lujittamista lasikuiduilla, jolloin kiinnitarttumista edistävinä aineina on käytetty polyesteri-hartseja ja orgaanisia piiyhdisteitä:

- (1) US-patentissa 3 728 146 on selitetty elastomeeristen materiaalien lujittamista lasikuiduilla siten, että lasikuitukimppu kyllästetään elastomeerillä tai hartsimaisella polymeerillä, minkä jälkeen lasikuitukimppu pinnoitetaan materiaalilla, joka sopeutuu elastomeeriin. Tässä patentissa on kyllästämiseen soveltuvana materiaalina esitetty polyesterihartsi ja elastomeeriin sopeutuvina materiaaleina on mainittu orgaaniset piiyhdisteet.
- (2) US-patentissa 2 931 739 on selitetty hartsimaisten materiaalien lujittaminen lasikuiduilla orgaanisen piiyhdisteen avulla, jota käytetään yhdessä kiinnitarttumista edistävän polyesterihartsin kanssa. Tässä patentissa on eräänä edullisena sovellutusmuotona selitetty tyydytetyn polyesterin käyttäminen, ja on myös mainittu tyydyttämättömien polyesterihartsien käyttäminen (ks. sarake 4, rivit 74, 75; sarake 5, rivit 1...16 ja esimerkki 8).
- (3) US-patentissa 3 252 825 on selitetty menetelmä lasikuitujen pinnoittamiseksi aminosilaanin ja polymeerin tai polymeeriä muodostavan aineen hydrolysoituneella kondensaatiotuotteella.

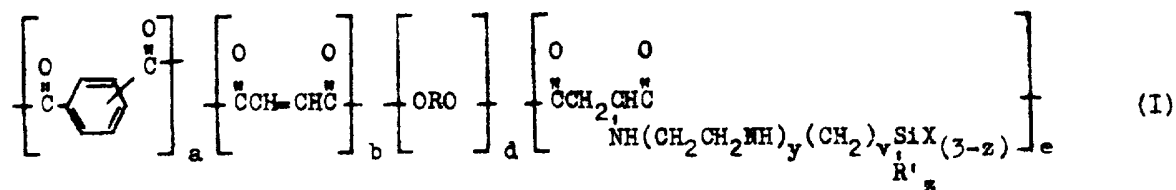
Tässä patentissa on erikoisesti mainittu tyydyttämättömän polyesterin reaktio alfa-aminopropyyllitrietoksisilaanin kanssa pinnoiteaineen vesiliuoksen muodostamiseksi (esim. 4, sarake 6).

- (4) US-patentissa 3 658 571 on selitetty menetelmä elastomeeri-materiaalien lujittamiseksi lasikuiduilla seoksen avulla, joka voi sisältää polyesterihartseja ja orgaanista piiyhdistettä.

Muissa aikaisemman tekniikan mukaisissa julkaisuissa on lisäksi selitetty tyydyttämättömien polyesterien reaktio halosilaanien kanssa silyloitujen polyestereiden valmistamiseksi. Niinpä on julkaisussa (43 Paint Research Institute Proceedings 558, 49-53, (1974)) selitetty alkyyli- ja aryyli-dikloorisilaanien reaktio tyydyttämättömien polyestereiden kanssa kloorisilaaneja sisältävien polyestereiden valmistamiseksi, jotka sitten saatetaan reagoimaan veden kanssa silaanidiolien valmistamiseksi. Toisessa julkaisussa (Polymer Letters Edition 11, 327-332, (1973)) on selitetty tyydyttämättömien polyestereiden hydrosilalointi dikloorimetyylisilaanien avulla silaanidiolien valmistamiseksi.

Olisi eduksi voida valmistaa ominaisuuksiltaan entistä parempia kiinnitarttumista edistäviä polyesterisilaaneja saatamalla tyydyttämätön konjugoitunut polyesteri reagoimaan aminoalkyylialkoksisilaanin kanssa Michael-additioreaktion avulla. Olisi myös toivottavaa voida valmistaa kiinnitarttumista edistävää polyesterisilaania, jota voidaan käyttää orgaanisten hartsiin lujittamiseksi kaikenlaisilla epäorgaanisilla piipitoisilla materiaaleilla, esim. lasikuiduilla ja lasikankailla.

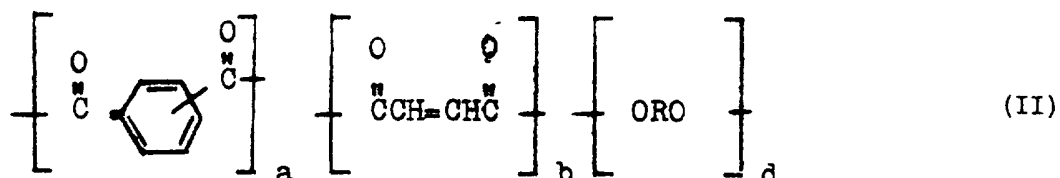
Keksinnön kohteena ovat tällaiset uudet polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaani-polymerit, joiden molekyylipaino on vähintään 1000, ja joissa on seuraavan kaavan (I) mukaisia yksiköitä:



jossa kaavassa R tarkoittaa kaksiarvoista hiilivetyradikaalia, R' tarkoittaa yksiarvoista alkyyli-, aryyli- tai aralkyyli-ryhmää, X tarkoittaa yksiarvoista alkoksiryhmää, y on 0 tai 1, v on kokonaisluku 1...6, z on 0, 1 tai 2, a on 0 tai rajoissa 0,004...0,6 oleva moolifraktio, ja b, d ja e ovat rajoissa noin 0,004...0,6 olevia moolifraktioita, edellyttäen, että d on suurempi, yhtä suuri tai hiukan pienempi kuin a + b + e.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä kaavan (I) mukaisen polyesteri-aminoalkyyli-alkoksisilaanien valmistamiseksi Michael-additioreaktion avulla, jonka menetelmän mukaan saatetaan reagoimaan keskenään

A. tyydyttämätön konjugoitunut polyesteri, jonka molekyylipaino on vähintään 1000 ja jossa on kaavan (II) mukaisia yksiköitä,



jossa kaavassa R tarkoittaa kaksiarvoista hiilivetyradikaalia, a on 0 tai rajoissa 0,004...0,6 oleva moolifraktio, ja b ja d ovat rajoissa noin 0,004...0,6 olevia moolifraktioita, joka polyesteri haluttaessa on saatettu reagoimaan orgaanisen diisosyanaatin avulla ketjustaan pidennetyn tyydyttämättömän konjugoituneen polyesterin muodostamiseksi, jonka molekyylipaino on vähintään 5000,

ja B. seuraavan kaavan mukainen aminoalkyylialkoksisilaani

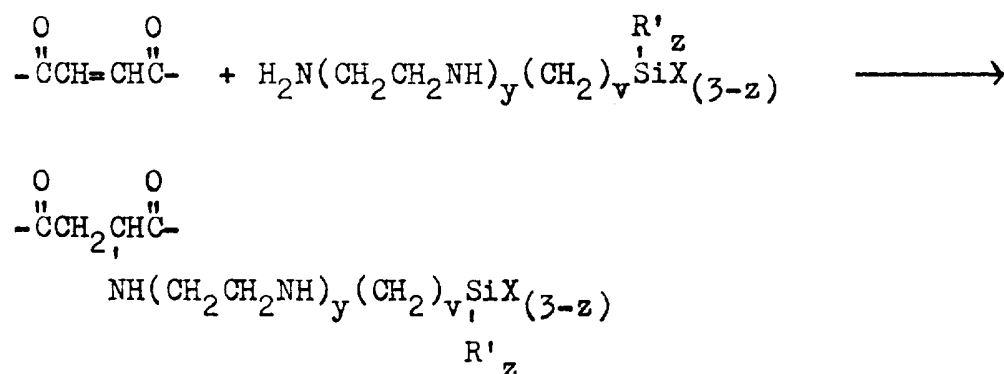


jossa kaavassa R' tarkoittaa yksiarvoista alkyyli-, aryyli- tai aralkyyli-ryhmää, X tarkoittaa yksiarvoista alkoksiryhmää, y on 0 tai 1, v on kokonaisluku 1...6 ja z on 0, 1 tai 2, noin 0...235 °C:ssa polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaanin valmistamiseksi.

Keksinnön mukaan polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaania käytetään epäorgaanisten piipitoisten materiaalien saattamiseksi sopeutumaan ja tarttumaan kiinni orgaanisiin hartseihin, jolloin näiden epäorgaanisten piipitoisten materiaalien pinta pinnoitetaan kaavan (I) mukaisia yksiköitä sisältävällä polymeerillä, jonka molekyylipaino on suurempi kuin 1000, ennen yhdistämistä mainittuun orgaaniseen hartsiin tai tämän yhdistämisen aikana. Kaavan (I) mukaisia yksiköitä sisältävät uudet polymeerit edistävät epäorgaanisten piipitoisten materiaalien ja orgaanisten hartsiin välistä kiinnitarttumista. Siinä tapauksessa, että epäorgaanisena piipitoisena materiaalina ovat lasikuidut tai -kankaat, on kaavan (I) mukaisia yksiköitä sisältävillä uusilla polymeereillä kaksinkertainen vaikutus siten, että ne toimivat (a) lasikuitujen tai -kankaan suojapinnoitteena ja (b) edistävät kuitujen tai kankaan ja orgaanisten hartsiin välistä kiinnitarttumista. Polymeerit voidaan helposti sijoittaa lasikuiduille tai -kankaalle hydrolysaatteina vesiliuoksesta.

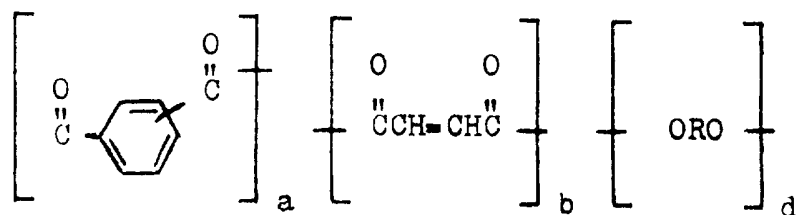
Keksinnön mukaan voidaan kaavan (II) mukaisten polyesterien ketjua pidentää suoraviivaisesti suorittamalla reaktio orgaanisen di-isosyanaatin kanssa ennen kuin suoritetaan aminoalkyyli-alkoksisilaanin Michael-additioreaktio vastaavan polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaanin muodostamiseksi. Tämän menetelmän avulla voidaan valmistaa silyloituja polymeerejä, joiden molekyylipaino on hyvin suuri, eli suurempi kuin 5000.

Keksinnön mukaisia polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaaneja voidaan helposti valmistaa suorittamalla aminoalkyylialkoksisilaanin ja tyydyttämättömän konjugoituneen polyesterin Michael-additioreaktio. Tämä Michael-additioreaktio on selitetty julkaisussa W.J. Hickinbottom, Reactions of Organic Compounds, sivut 48...55 (1957), johon tässä viitataan. Tässä keksinnössä sovellettava Michael-additioreaktio voidaan kuvata seuraavasti:



jossa kaavassa R' tarkoittaa yksiarvoista alkyyli-, aryyli- tai aralkyyli-ryhmää, X tarkoittaa yksiarvoista alkoksiryhmää, y on 0 tai 1, v on kokonaisluku 1...6, ja z on 0, 1 tai 2.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävien tyydyttämättömien konjugoituneiden polyesterien molekyylipaino on vähintään 1000, ja ne sisältävät seuraavan kaavan mukaisia yksiköitä



jossa kaavassa R tarkoittaa kaksiarvoista hiilivetyradikaalia, a on

rajoissa 0 tai 0,004...0,6 oleva moolifraktio, ja b ja d ovat rajoissa noin 0,004...0,6 olevia moolifraktioita. Keksinnön mukaisten polyesterien valmistuksessa tarvittavien tyydyttämättömien polyesterien valmistuksessa voidaan käyttää monifunktionaalisia orgaanisia karboksyylihappoja, esim. alifaattisia dikarboksyylihappoja, kuten maleiini-, kloorimaleiini-, dikloorimaleiini-, meripihka-, adipiini-, sebaasiini-, atselaiini-, glutaari-, pimeliini-, maloni-, korkki-, itakoni- ja sitrakonihappoja, ja aromaattisia dikarboksyylihappoja, esim. ftaali-, tereftaali-, isoftaalihappoa, jne. Muista käytettäväksi soveltuvista karboksyylihapoista mainittakoon "dimeeriset hapot", esim. linolihapon dimeeri. Voidaan myös käyttää hydroksyyliipitoisia monokarboksyylihappoja, (esim. risiiniöljyhappoa). Vaihtoehtoisesti voidaan näiden eri happojen anhydridejä käyttää tyydyttämättömien polyesterien valmistuksessa.

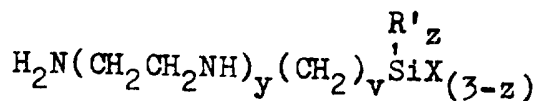
Keksinnön mukaisessa menetelmässä lähtömateriaaleina tarvittavien tyydyttämättömien polyesterien valmistuksessa voidaan dihydrisinä alkoholeina käyttää glykoleja, esim. etyleeni-, propyleeni-, butyleeni-, tetrametyyleeni-, heksyleeni- ja heksametyleeniglykolia, ja dioleja, esim. 1,2-propaanidiolia, 1,3-propaanidiolia, 1,4-butaanidiolia, 2,3-butaanidiolia, 2-buteenidiolia, 1,5-pentaanidiolia, 2-etyyli-1,3-heksaanidiolia ja 1,3-butaanidiolia.

Vaikkakaan keksinnön mukaisten tyydyttämättömien polyesterien valmistuksessa käytettävät edellä selitettyjen dihydristen alkoholien ja monifunktionaalisten orgaanisten karboksyylihappojen määrät eivät ole ahtaissa rajoissa kriittisiä, käytetään kuitenkin dihydristä alkoholia edullisesti noin 10...noin 20% suuruisena mooliylimääränä käytettyyn karboksyylihappomäärään nähden. Koska karboksyylihapon ja dihydrisen alkoholin reaktio tyydyttämättömien polyesterien valmistamiseksi suoritetaan vaiheittain, jolloin vaiheet ovat: (a) muodostetaan esterin monoadduktiotuote, (b) kondensoidaan karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmien kanssa polyesterin ja veden muodostamiseksi, ja (c) transesteroidaan polyesteriketjun päät korkeamman molekyylipainon omaavien polyesterien muodostamiseksi, voidaan käyttää laajaa reaktiolämpötila-alueita näiden polyesterien valmistuksessa. Edullinen lämpötila-alue monifunktionaalisen orgaanisen karboksyylihapon saattamiseksi reagoimaan dihydrisen alkoholin kanssa tyydyttämättömän polyesterin valmistamiseksi on noin 100...noin 250 °C. Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävä tyydyttämätön polyesteri voidaan valmistaa liuottimen,

esim. ksyleenin, ollessa läsnä, tai ilman liuotinta, ja tavanomaisen transesteröimiskatalysaattorin, esim. tetra-alkyyliititanaatin ja p-tolueenisulfonihapon ollessa läsnä tai puuttuessa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävien tyydyttämättömien polyesterien molekyylipaino on yleensä sopivasti suhteellisen suuri, eli noin 2000...5000. Tällaisten suuren molekyylipainon omaavien polyesterien valmistamiseksi voidaan polyesteriä, jotka pääteryhminä sisältävät hydroksyyli- tai karboksyyli-ryhmiä, saattaa reagoimaan orgaanisen di-isosyanaatin kanssa, jolloin edullinen suhde on vähintään 1 mooli di-isosyanaattia polyesterimoolia kohden, niin että muodostuu ketjustaan pidennetty polymeeri. Soveltuvista di-isosyanaateista mainittakoon esimerkkeinä seuraavat, samoin kuin niiden seokset: 1,6-heksametyyleeni-di-isosyanaatti, 1,4-tetrametyleenidi-isosyanaatti, bis-(2-isosyanaatoetyyli)-fumaraatti, 1-metyyli-2,4-di-isosyanatosykloheksaani, metyleeni-4,4'-difenyli-di-isosyanaatti, josta yleisesti käytetään lyhennettä "MDI", fenyleeni-di-isosyanaatit, esim. 4-metoksi-1,4-fenyleeni-di-isosyanaatti, 4-kloori-1,3-fenyleeni-di-isosyanaatti, 4-bromi-1,3-fenyleeni-di-isosyanaatti, 5,6-dimetyyli-1,3-fenyleeni-di-isosyanaatti ja 6-isopropyli-1,3-fenyleeni-di-isosyanaatti, 2,4-tolyleni-di-isosyanaatti ja 2,6-tolyleni-di-isosyanaatti, samoin kuin näiden molempien isomeerien seokset, ja raaka tolyleni-di-isosyanaatti, isoforoni-di-isosyanaatti, metyleeni-4,4'-disykloheksyyli-di-isosyanaatti, duryleni-di-isosyanaatti, ja muut polyuretaanitekniikassa tunnetut orgaaniset di-isosyanaatit.

Tyypillisinä aminoalkyylialkoksisilaaneina, joita voidaan käyttää tämän keksinnön lähtöaineina, ovat seuraavan rakennekaavan mukaiset yhdisteet



jossa kaavassa R' tarkoittaa alkyyli-ryhmää, esim. metyyli-, etyyli-, propyyli- tai butyyli-ryhmiä tai senkaltaisia, tai aryyli-ryhmää, esim. fenyyli-, naftyyli- tai tolyyli-ryhmiä tai senkaltaisia, tai aralkyyli-ryhmää, esim. bentsyyli-ryhmää tai senkaltaisia, X tarkoittaa alkoksiryhmää, esim. metoksi, etoksi-, propoksiryhmää, ja 2-etyyli-heksoksi-ryhmää, jne., y on 0 tai 1, v on kokonaisluku 1...6, sopivasti 3 tai 4 ja z on 1, 2 tai 3. Näiden aminoalkyylialkoksisilaanien esimerkkeinä mainittakoon aminometyylitrietoksisilaani, gamma-aminopropyylitri-

etoksisilaani, gamma-aminopropyyylimetyyli-*trietoksisilaani*, gamma-aminopropyyli-*tyyli*dietoksisilaani, gamma-aminopropyyli-*fenyyli*dietoksisilaani, N-beta-(aminoetyyli)-gamma-aminopropyyli-*trimetoksisilaani*, delta-aminobutyyli-*trietoksisilaani*, delta-aminobutyyli-*metyyli*dietoksisilaani, delta-aminobutyyli-*fenyyli*dietoksisilaani ja muut senkaltaiset. Aminoalkyyli-*alkoksisilaaneina* käytetään edullisesti gamma-aminopropyyli-*trietoksisilaania* ja N-beta-(aminoetyyli)-gamma-aminopropyyli-*trimetoksisilaania*. Keksinnön mukaan voidaan myös käyttää haaraketjuisia silaaneja (jotka eivät lankea edellä esitetyn kaavan piiriin), esim. beta-aminoisopropyyli-*trietoksisilaania*.

Keksinnön mukaan käytettävistä epäorgaanisista piipitoisista materiaaleista mainittakoon mitkä tahansa kiinteät tai hienojakoiset piipitoiset materiaalit, esim. piidioksidi, lasi, asbesti, lasikuidut, lasikangas, vollastonitti, jne.

Käytettäväksi soveltuvista orgaanisista hartseista mainittakoon sekä kertamuovit, esim. edellä selitetyt tyydyttämättömät polyesterihartsit että kestumuovit. Käytettäväksi soveltuvien kestumuvien esimerkkeinä mainittakoon difunktionaalisista monomeereistä johdetut hartsit, joista mainittakoon polyolefiinit, esim. polyetyleni, polypropyleeni, polystyreeni, polybutyleeni ja polyisosyanaatti, halogenoidut polyolefiinit, kuten polyvinyylikloridi, polyvinylideenikloridi, polyvinylideeni-fluoridi, polytetrafluorietyleni ja polytrifluoripropeeni, substituoidut polyolefiinit, esim. polyvinyyliasetaatti, polyakrylonitriili, polyakrylaatti ja polymetakrylaatit, kuten polymetyylimetakrylaatti ja polyetyylimetakrylaatti, polyesterit, kuten poly-1,4-butaanidioli-isoftalaatit, polyamidit, esim. sellaiset, jotka on valmistettu adipiinihaposta ja heksametyleenidiamiinista, polykarbonaatit, esim. karbonylikloridin ja p,p'-bis-hydroksifenyyli-*dimetyylimetaani*, selluloosaeetterit ja -esterit, kuten selluloosa-asetaatti ja etyyli-*selluloosa*, ja polyasetaatit, kuten polyformaldehydi. Varsin edullisesti käytettäviä orgaanisia hartseja ovat tyydyttämättömät polyesteri-kertamuovit.

Keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan saattamalla aminoalkyyli-*alkoksisilaani* reagoimaan tyydyttämättömän polyesterin kanssa Michael-additioreaktion mukaan. Vaikka reaktiolämpötila keksinnön mukaisessa menetelmässä ei ole ahtaissa rajoissa kriittinen, suoritetaan tämä reaktio kuitenkin noin 0 ... 200 °C:ssa, varsinkin noin 20... 100 °C:ssa.

Keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan parhaiten huoneenlämmössä. Keksintöä sovellettaessa voidaan käyttää sekä yli- että alipainetta, mutta edullisesti käytetään ilmastollista painetta siinä tapauksessa, että ei käytetä alhaalla kiehuvia liuottimia. Reaktioajan pituus on yleensä alle 10 tuntia, mutta voi olla tätä pitempikin, jos näin on jostain syystä välttämätöntä.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa liuottimen ollessa läsnä tai sen puuttuessa. Mahdollisesti käytetyn liuottimen määrä ei ole kriittinen, vaan liuottimen päätehtävänä on helpottaa reaktioseoksen käsittelyä. Liuotinta käytettäessä voi se olla joko vesi-liukoista tai veteen liukenematonta, riippuen halutusta käytöstä, kunhan liuotin ei reagoi reaktiokomponenttien, siis tyydyttämättömän polyesterin tai aminoalkyylialkoksisilaanin kanssa. Niinpä liuottimena voi olla jokin hiilivety, esim. bentseeni, tolueni, pentaani, jne., tai jokin halogeenihiilivety, esim. klooribentseeni tai klooritolueeni, ja voidaan myös käyttää eettereitä, esim. dibutyylietteriä, etyleeniglykolin metyylietteriä tai etyleeniglykolin dimetyylietteriä, tai nitriilejä, esim. asetonitriiliä. Eräitä käyttötarkoituksia varten, esim. valmistettaessa kaupallisesti valmiiksi pinnoitettuja lasikuituhahtuvia orgaanisten hartsiin lujittamiseksi käytetään sopivasti vesi-liukoista liuotinta.

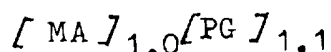
Reaktioseoksessa voi myös olla muita komponentteja. Niinpä reaktioseokseen voidaan lisätä orgaanista happoa, esim. etikkahappoa, kationisesti varautuneiden aminoalkyylialkoksisilaaniasetaattiryhmien muodostamiseksi pitkin polyesterisilaanin ketjua. Muista käytettäviksi soveltuvista orgaanisista hapoista mainittakoon metyylietikkahappo, voi happo ja bentsoehappo. Tyydyttämättömään polyesterikomponenttiin voidaan myös ennen Michael-additioreaktiota lisätä orgaanista tertiääristä amiinia, esim. trietyyliamiinia, tributyyliamiinia tai dietyyli-butyliamiinia karboksyyliani-ionien muodostamiseksi polyesteriketjun pääteasemiin tai karboksyyliasemien muodostamiseksi pitkin tätä ketjua, niin että saadaan varmistetuksi, että koko aminoalkyylialkoksisilaanin määrä reagoi polyesterin tyydyttämättömässä osassa.

Keksintö havainnollistetaan seuraavassa koeselitysten avulla, joissa käytetään seuraavia lyhenteitä:

Lyhenne:	Sisältö:
Polyesteri A	Styreeniä sisältämätön tyydyttämätön polyesteriharts, jonka tyydyttämättömyysaste on 0,61 moolia/kg. ("Paraplex P-43", valmistaja Rohm & Haas Company, sen jälkeen kun styreeni on poistettu tislamalla).
Polyesteri B	Styreeniä sisältämätön tyydyttämätön polyesteriharts, jonka viskositeetti on 18,0 centistokea 22,8 °C:ssa ja tyydyttämättömyysaste on 1,0 moolia/kg. ("Marco GR 12021", valmistaja W.R. Grace & Co, sen jälkeen kun styreeni on poistettu tislamalla).
Polyesteri C	Styreeniä sisältämätön tyydyttämätön polyesteriharts, jonka viskositeetti on 13,6 centistokea 22,5 °C:ssa, ja tyydyttämättömyysaste on 0,83 moolia/kg ("Stypol", valm. Freeman Chemical Corp.)
PVAC	Polyvinyyliasetaatti
Katalysaattori I	Bentsoyyliperoksidin ja trikresolifosfaatin 50/50 paino-% seos ("Luperco ATC", valm. Lucidol Division of Pennwalt Corp.)
Silaani A	N-beta-(aminoetyyli)-gamma-aminopropyyli-trimetoksisilaani
Silaani B	Gamma-aminopropyyli-trietoksisilaani
Silaani C	Gamma-aminopropyyli-trietoksisilaani
Silaani D	Gamma-metakryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani
Liuotin I	Etyleeniglykolin metyylietteri
cstks	centistoke
PA	Ftaalihappoanhydridi
MA	Maleiinihappoanhydridi
EG	Etyleeniglykoli
PG	Propyleeniglykoli
BD	Butaanidioli
MAS	Ekvimoolisin määrin käytetyn maleiinihappoanhydridin ja silaani B:n Michael-additiotuote

Menetelmä A

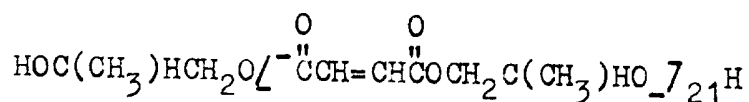
Välituotteena käytetyn polyesterin valmistus, jonka rakennekaava on



Kahden litran kolmikaulaiseen pulloon, jossa oli mekaaninen sekoitin, lämmitysvaippa ja Dean-Starke-loukulla varustettu lauhdutin, pantiin

423 g (4,0 moolia) maleiinihappoanhydridiä ("analyysipuhdasta") ja 174 g ksyleeniä ("laboratoriolaatua"). Seos lämmitettiin sekoittaen 90 °C:een ja pidettiin tässä lämpötilassa, kunnes reaktiokomponentit olivat hyvin dispergoituneet, minkä jälkeen nopeasti lisättiin 334 g (4,4 moolia) 1,3-propyleeniglykolia ("laboratoriolaatua"), ja lämmitettiin liuos sekoittaen noin 140 °C:een. Tässä vaiheessa poistettiin tislamalla 6 tunnin aikana 61,7 g vettä ja ksyleeniä, kunnes reaktioastian lämpötila oli 150 °C. Vielä enemmän vettä ja ksyleeniä poistettiin sitä mukaa kun reaktioseos lämmitettiin 190 °C:een ja pidettiin tässä lämpötilassa tunnin ajan. Kaikkiaan poistettiin tislamalla 218,4 g vettä ja ksyleeniä. Reaktioseoksen jäähtyttyä 130 °C:een lisättiin 694 g liuotinta I ja 0,27 g (500 miljoonasosaa) fenotiatsiinia seosta edelleen sekoittaen. Seos suodatettiin paineenalaisena ja kuivaa tyyppä suojakaasuna käyttäen 1...2 µm suodatustyynyn läpi siten, että saatiin 1424 g kirkasta vaalean ambranväristä polyesterihartsiliuosta, jonka viskositeetti 25 °C:ssa oli 35,0 centipoisia. Hartsiliuosnäytteen painonmenetys määritettiin panemalla näyte alumiiniastian, joka vetokaapissa lämmitettiin tunnin ajan 120 °C:ssa, jolloin todettiin, että hartsiliuoksen kiinteiden aineiden pitoisuus oli 46,5 paino-%.

Analyysin perusteella todettiin polyesterihartsituotteen yhdysrakenteeksi:



Tuotteen konjugoitunut tyydyttämättömyysaste oli 5,30 milliekvivalenttia/g verrattuna teoreettisesti laskettuun konsentraatioon 5,76 milliekvivalenttia/g.

Muut taulukossa II esitetyt välituotteina käytetyt polyesterit valmistettiin vastaavalla tavalla.

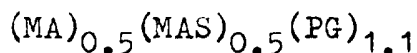
Menetelmä B

Polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaanien valmistus

Kolmeen kolmikaulaiseen 250 ml:n pulloon (pullot 1, 2 ja 3), joissa oli magneettisekoitin, lämpömittari, lämmitysvaippa ja vesijäähdytteen lauhdutin, pantiin 39,0 g (0,1 moolia) liuottimella 1 laimennettua polyesterihartsia, joka oli valmistettu edellä selitetyn menetelmän A avulla. Pulloihin 1, 2 ja 3 lisättiin liuotinta I vast. 18,1 g; 14,0 g

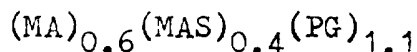
ja 9,7 g määrin. Jokaiseen pulloon lisättiin 4,1 g (0,04 moolia) trietyyliamiinia, ja seokset lämmitettiin sekoittaen noin 90 °C:een. Tämän jälkeen seokset jäähdytettiin noin 60 °C:een ja lisättiin pulloon 1 11,0 g (0,05 moolia) silaania B, pulloon 2 7,8 g (0,035 moolia) silaania B, ja pulloon 3 1,3 g (0,02 moolia) silaania B. Kaikkia reaktio-seoksia keitettiin palautustislausta soveltaen noin tunnin ajan, minkä jälkeen seosten annettiin jäähtyä huoneenlämpöön. Tämän jälkeen pulloihin lisättiin jääetikkahappoa seuraavin määrin: pulloon 1 3,0 g (0,05 moolia), pulloon 2 2,1 g (0,035 moolia) ja pulloon 3 1,2 g (0,02 moolia) jääetikkahappoa.

Pullossa 1 olevan polyesteri-silaanituotteen yhdysrakennekaava oli



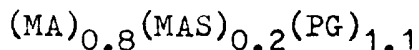
Tämän tuotteen 1 paino-% aktiivisia kiinteitä aineita sisältävä liuos tislatussa vedessä antoi tulokseksi hiukan samean liuoksen, jonka pH-arvo oli 9,9. Lisäämällä pieni määrä etikkahappoa saatiin kirkas vesiliuos.

Pullon 2 polyesteri-silaanituotteen yhdysrakennekaava oli



Tämän tuotteen 1 paino-% aktiivisia kiinteitä aineita sisältävä liuos tislatussa vedessä oli samaa liuos, jonka pH-arvo oli 9,85. Lisättiin etikkahappoa siten, että saatiin pH-arvo = 3,5, jolloin muodostui hiukan samaa dispersio.

Pullossa 3 olevan polyesteri-silaanituotteen yhdysrakennekaava oli



Lisättiin tislattuun veteen 1 paino-% tämän tuotteen aktiivisia kiinteitä aineita, jolloin saatiin maitomainen dispersio, jonka pH-arvo oli 9,9. Säättämällä pH arvoon 3,5 etikkahappoa lisäämällä saatiin läpi-kuultamaton selkeä dispersio.

Koeajojen 2...16 ja 20...39 polyesterisilaanit valmistettiin vastaavalla tavalla.

Menetelmä C

Yhdysrakenteisen laminaatin valmistus ja kokeilu

Valmistettiin polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaanin 0,5 paino-% liuoksia, ja lasikuitukankaan (J.P. Stevens' 77 1581-112) kappaleita käsiteltiin näillä liuoksilla. Täten käsitelty lasikuitukangas kuivatettiin ilmassa 20 minuuttia ja kovetettiin tämän jälkeen 2,5 minuuttia 135 °C:ssa.

Hartsiseos, jossa oli 400 osaa polyesteriä A, 40 osaa styreenimonomeria ja 4 osaa katalysoattoria I, kaadettiin noin 280 cm² suuruiselle kappaleelle 0,076 mm paksua Mylar-kalvoa, ja hartsiseoksen päälle pantiin kappale lasikudosta. Sijoitettiin päällekkäin vuorottelevin kerroksin hartsiseosta ja lasikuitukangasta, kunnes saatiin kaikkiaan 12 kerrosta. Mylar-kalvo taivutettiin pussiksi hartsi-lasikerrosten ympärille, kalvon reunat liitettiin yhteen, minkä jälkeen ilmakuplat poistettiin hartsista teräsvalssin avulla. Hartsi-lasikerroksista puristettiin noin 3,2 mm paksuja yhdysrakenteisia kappaleita 30 minuutin aikana 100 °C:ssa.

Sekä kuivien että märkien yhdysrakenteisten kappaleiden taivutuslujuutta kokeiltiin, jolloin määritetyt näytteet olivat olleet upotettuina 8 tuntia kiehuvaan veteen normin ASTM D 790-71 mukaan.

Menetelmä D

Polyesterin suoraviivaisen ketjun pidentäminen
tolueeni-di-isosyanaatin avulla

Pidennettiin polyesterin B ketjua käyttämällä tolueeni-di-isosyanaattia seuraavalla tavalla: 500 millilitran kolmikaulaiseen pulloon, jossa oli mekaaninen sekoitin, lämmitysvaippa, lämpömittari ja typen ohitusjohto lähtöpäässä, pantiin 82 g (0,041 moolia) polyesteriä B, joka lisättiin ksyleenin ja etyleeniglykolin dimetyylieetterin 61:39 paino-% suhteiseen seokseen liuotettuna siten, että saatiin 41 paino-% liuos. Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä ja lisättiin hitaasti 7,1 g (0,0497 moolia) tolueeni-di-isosyanaattia (TDI), ja tämän jälkeen 1 g trietyyliamiinia, minkä jälkeen seosta keitettiin palautustislausta soveltaen noin 108 °C:ssa 1...2 tuntia. Tämän jälkeen seoksen viskositeetti suurentui, kunnes äkkiä muodostui kumimainen massa osoituksena siitä, että melkein oli saavutettu molekyylipainon raja-arvo. Tässä vaiheessa reaktio keskeytettiin nopeasti lisäämällä 200 g etyleeniglykolin monometyylieetteriä. Seos lämmitettiin lähelle palautus-

tislauslämpötilaa ja pidettiin tässä lämpötilassa muutamia tunteja sekoittaen, kunnes tapahtui täydellinen liukeneminen. Tämän jälkeen polyesterituote jäähdytettiin huoneenlämpöön.

Menetelmä E

Vetämällä puristettujen tankojen valmistus

Vedellä käsiteltyjä jatkuvasäikeisiä lasihahtuvia (Owens Corning Fiberglas "OCF861") käärittiin 22 kertaa noin 96,5 cm teräskehysten ympäri ja katkottiin siten, että saatiin 22 hahtuvapätkää, joiden pituus oli noin 1,5 m. Nämä hahtuvapätkät sidottiin toisesta päästään yhteen noin 0,9 mm paksun kuparilangan avulla kimpuksi.

Valmistettiin hartsiseos, jossa oli 1000 osaa polyesteriä A, 100 osaa styreenimonomeeriä ja 10 osaa katalysaattoria I. Hahtuvakimppu upotettiin tähän hartsiseokseen 30 minuutin ajaksi, ennen kun se vedettiin pitkin tarkkamittaista lasiputkea, jonka sisähalkaisija oli 6,4 mm. Lasiputkea oli esikäsitelty silikonihartsilla, jota käytettiin irroitusaineena. Vetonopeus oli noin 9 cm/min. Saadut vedetyt tangot pantiin tuuletuskaapilla varustettuun uuniin, jonka lämpötila oli 100 °C ja jossa tangot saivat kovettua 30 minuuttia.

Taivutuslujuuskokeita tehtiin sekä "kuivilla" tangoilla että "märillä" tangoilla, jotka olivat olleet upotettuina kiehuvaan veteen 24 tuntia normin ASTM D 349-261 mukaan.

Menetelmä F

Esikäsitellyn hahtuvan fysikaaliset ominaisuudet

(1) Kulumislujuuskoe. Kimppu lasihahtuvia (noin 2000 säiettä/kimppu) esikäsiteltiin kokeiltavalla seoksella, ja kokeiltiin noin 127 cm pituisia kappaleita kulumislajuuden toteamiseksi (a) kiertämällä nämä pätkät "kuvion 8"muotoon keskeisen kosketuspisteen muodostamiseksi itsehankausta varten, ja (b) hangattiin tätä keskeistä kosketuspistettä 116 kertaa minuutissa 192 g jännityksellä. Mitattiin kimpun katkeamiseen kuluvan ajan pituus sekunteina.

(2) Jäykkyys. Jäykkyys tutkittiin eurooppalaisen jäykkyyskokeen DIN-52316 mukaan. Tässä kokeessa 100 mm pitkät pätkät lasirohdinta sijoitettiin koukun yli, jonka halkaisija oli 10 mm, ja jonka kaarevuussäde myös oli 10 mm. Jäykkyys saatiin mittaamalla millimetreinä

hahtuvan alasriippuvien päiden välinen etäisyys kohdassa, joka oli 62 mm kannatuspisteen alapuolella.

Esimerkki 1

Valmistettiin edellä esitetyn menetelmän B mukaan useita polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaaneja suorittamalla aminoalkyylialkoksisilaanin ja kaupan saatavan tyydyttämättömän polyesterin Michael-additioreaktio. Esikäsiteltyjä hahtuvia kokeiltiin edellä selitetyn menetelmän F avulla käyttämällä polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaaneja kiinnitarttumista edistävinä aineina. Lisäksi kokeiltiin näiden polyesteriaminoalkyylialkoksisilaanien tehokkuutta vedettyjen tankojen esikäsitteilyaineena menetelmää E soveltaen. Polyesteri-silaanit valmistettiin seuraavasti: Koeajoissa 2...5 käytettiin polyesteriä A ja silaania A, koeajossa 6 käytettiin polyesteriä A ja silaania B, koeajoissa 7...12 ja 14 käytettiin polyesteriä B ja silaania B, koeajossa 13 käytettiin polyesteriä B ja silaania C, ja koeajoissa 15 ja 16 käytettiin polyesteriä C ja silaania B. Vertailu-koeajossa 1 käytettiin polyesteriä A mutta ei mitään silaania, vertailukoeajossa 17 käytettiin polyesteriä D ja silaanin B reagoimatonta seosta, vertailukoeajossa 18 käytettiin silaania D mutta ei mitään polyesteriä, ja vertailu-koeajossa 19 ei käytetty mitään polyesteriä eikä mitään silaania.

Saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa I:

Taulukko I

Koe- ajo	Reaktio- komponentti Poly- Silaa- esteri ni	Reaktiokomponenttien moolimäärät				Liukosen ¹⁾ visko- siteetti, kun siinä oli 25 paino-% polyeste- riä ja silaania	Esikäsiteltyjen hahtuvien omi- naisuuDET Kulumis- lujuus, sek kyys, mm	Yhdysrakenteen ominaisuudet taivutuslujuus kp/cm ² kuivana märkänä
		Poly- esteri	Si- laani	Etikka- happo	Liuko- tinta			
1 ²	A	-	-	-	-	-	-	7273 3591
2	A	1.74	1.3	10.4	2376	8.7 22.5°C:ssa	-	8449 5971
3	A	2.03	0.75	6.4	2640	-	-	8253 5733
4	A	2.22	0.40	3.2	2808	-	-	8092 5074
5	A	2.33	0.20	1.6	2904	-	-	8862 4767
6	A	1.74	1.3	10.4	2376	-	-	9058 5404
7	B	2.85	1.3	10.4	2376	9.8 22.0°C:ssa	236	8960 ⁴⁾ 6937 ⁴⁾
8	B	2.85	1.3	10.4	2376	9.8 22.0°C:ssa	272	8820 ⁵⁾ 6531 ⁵⁾
9	B	2.85	1.3	10.4	2376	9.8 22.0°C:ssa	266	8610 ⁶⁾ 6335 ⁶⁾
10	B	2.85	1.3	10.4	2376	9.8 22.0°C:ssa	228	8260 ⁷⁾ 6629 ⁷⁾
11	B	2.85	1.3	5.2	2688	9.1 23.8°C:ssa	254	8750 6503
12	B	3.12	1.0	8.0	2520	10.4 22.2°C:ssa	278	8470 7140
13	B	2.85	1.3	10.4	2376	9.9 23.2°C:ssa	273	8470 6874
14	B	2.85	1.3	5.2	2376	10.3 23.2°C:ssa	218	8610 5824
15	C	2.37	1.3	10.4	2376	6.0 23.0°C:ssa	237	8540 5579
16	C	2.62	1.3	10.4	2376	6.2 22.5°C:ssa	371	8470 5614
17 ²	-	-	1.3	-	-	-	144	8750 6398
18 ²	-	-	1.3	-	-	-	50	9450 8260
19 ²	-	-	-	-	-	-	89	6916 3695

64383

Taulukon huomautukset:

- 1) esikäsiteltyjen hahtuvien ja yhdysrakenteen käsittelyliuokset sisältävät 0,5 paino-% polyesterisilaania vedessä, ellei muuta ole osoitettu. Nämä kokeet on selitetty kohdissa Menetelmä F ja menetelmä E.
- 2) Vertailukoeajot
- 3) Nämä reaktiokomponentit käsittävät silaanin D PVAC:n reagoimatonta seosta
- 4) Määritettiin käyttämällä polyesterisilaanin 25 paino-% käsittelyliuosta
- 5) Määritettiin käyttämällä käsittelyliuoksena polyesterisilaanin 6,5 paino-% vesiliuosta
- 6) Määritettiin käyttämällä käsittelyliuoksena polyesterisilaanin 1,0 paino-% vesiliuosta
- 7) Määritettiin käyttämällä käsittelyliuoksena polyesterisilaanin 1,5 paino-% vesiliuosta
- 8) Näytteet upotettu kiehuvaan veteen 24 tunniksi ennen koetta.

Taulukon I näyttämät tulokset osoittavat, että keksinnön mukaiset polyesterisilaanit ovat huomattavan paljon tehokkaampia sekä lasin pinnoiteaineina että kiinnitarttumista edistävinä aineina kuin vertailuseokset, joissa oli ainoastaan polyesteriä (koeajo 1), polyesterin ja silaanin yksinkertainen reagoimaton seos (koeajo 17), pelkkä silaani (koeajo 18), ja käsittely, jossa ei käytetty mitään polyesteriä eikä mitään silaania (koeajo 19). Niinpä kulumislujuutta kuvaavat ajat pitenivät 144 sekunnista, 50 sekunnista ja 89 sekunnista vastaavissa koeajoissa 17, 18 ja 19 arvoihin välillä 218 sekuntia (koeajo 14) ja 371 sekuntia (koeajo 16), kun käytettiin keksinnön mukaisia esikäsitteilyaineita. Täten lasihahtuvissa olevien lasikuitujen itseiskuluminen pieneni tehokkaasti keksinnön mukaisia käsittelyaineita käytettäessä. Kuten taulukossa I on esitetty, on havaittavissa vastaavaa käsitellyn lasin jäykkyyden suurenemista, verrattuna lasiin, jota ei oltu esikäsitelty (koeajo 19) ja lasiin, jossa oli käytetty ainoastaan silaania esikäsitteilyaineena (koeajo 18).

Taulukon I tulokset osoittavat myös keksinnön mukaisten polyesterisilaanien tehokkuutta (koeajot 2...16) kiinnitarttumista edistävänä aineina lasihahtuvien ja hartsin A välillä vedetyissä tangoissa. Niinpä keksinnön mukaisten yhdisteiden avulla valmistettujen yhdysrakenteiden taivutuslujuus kuivana (arvosta 8092 kp/cm² koeajossa 4 arvoon 9058 kp/cm² koeajossa 6) tulee ylitetyksi ainoastaan sen yhdysrakenteen

kohdalla, joka valmistettiin käyttämällä silaania D kiinnitarttumista edistävänä aineena (9450 kp/cm^2 koeajo 18). Tulokset, jotka saavutettiin määrän tuotteen taivutuslujuuskokeissa olivat samankaltaiset. Näin ollen keksinnön mukaiset polyesterisilaanit ovat tehokkaita kiinnitarttumista edistäviä aineita lasihahtuvien ja hartsin yhdysrakenteissa.

Esimerkki 2

Valmistettiin useita tyydyttämättömiä polyestereitä soveltamalla edellä selitettyä menetelmää A. Näiden polyesterien ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa II. Menetelmää B soveltaen valmistettiin polyesterisilaaneja kokeilua varten käyttämällä näitä polyestereitä ja aminoalkyylialkoksisilaaneja. Näiden polyesterisilaanien soveltuvuutta kiinnitarttumista edistävinä aineina hartsin ja lasikangaslaminaattien yhdysrakenteissa kokeiltiin soveltamalla menetelmää C. Käytetyt seokset olivat seuraavat: Koeajossa 20...22 käytettiin polyesteristä E ja silaanista B valmistettuja polyesterisilaaneja, koeajoissa 23 ja 24 käytettiin polyesteristä F ja silaanista B valmistettuja polyesterisilaaneja, koeajossa 25 käytettiin polyesteristä G ja silaanista B valmistettua polyesterisilaania, koeajoissa 26...28 käytettiin polyesteristä H ja silaanista B valmistettuja polyesterisilaaneja, koeajossa 29 käytettiin polyesteristä H ja silaanista A valmistettua polyesteriä, koeajossa 30 käytettiin polyesteristä I ja silaanista A valmistettua polyesterisilaania, koeajossa 31 käytettiin polyesteristä J ja silaanista A valmistettua polyesterisilaania, koeajoissa 32...34 käytettiin polyesteristä K ja silaanista B valmistettuja polyesterisilaaneja, koeajoissa 35 ja 36 käytettiin polyesteristä L ja silaanista B valmistettuja polyestereitä, ja koeajoissa 37...39 käytettiin polyesteristä M ja silaanista B valmistettuja polyestereitä. Vertailukoeajoissa 40...42 käytettiin vastaavia polyestereitä E, I ja K, eikä mitään silaania. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa II:

Taulukko II

Väli tuotteina käytettyjen polyesterien ominaisuudet¹⁾

Polyesteri	Reaktiokomponenttien moolien määrä	Menetelmä	Polyesterin viskosi- teetti (centipoisia 25 °C:ssa)	Tyydyttämättömyys- aste (mooleja/kg) Laskettu Todellinen
E	(PA).5(MA)1.5(PG)2.1	A ²	27.5	1.90
F	(PA).5(MA)1.5(PG)2.1	B ³	47.0	1.90
G	(PA).5(MA)1.5(PG)2.2	B ³	73.0	1.90
H	(PA).5(MA)1.5(PG)2.1	A ² , 4	- 5)	1.87
I	(PA)1.0(MA)1.0(PG)2.1	A ²	23.5	1.90
J	(PA)1.0(MA)1.0(PG)2.1	B ³ , 4	- 5)	1.35
K	(MA)1.0(PG)1.1	A ²	35.0	1.35
L	(MA)1.0(PG)1.2	B ³	130.0	2.88
M	(MA)1.1(PG)1.0	A ²	- 5)	2.88
				3.31
				- 5)

18

- 1) 50 paino-% polyesteriä liuottimessa I sisältävä liuos
- 2) Valmistettiin keittämällä palautustislausta soveltaen 6 tuntia 25 paino-% ksyleeniä, 0,2 paino-% tetra-isopropyylititanaattia katalyysaattorina, ja 500 miljoonasosaa fenotiatsiinia estoaineena 145 °C:ssa ± 10 °C ja tämän jälkeen keittämällä tunnin ajan 190 °C:ssa haihtuvien komponenttien poistamiseksi.
- 3) Valmistettiin keittämällä 6...12 tuntia palautustislausta soveltaen 25 paino-% ksyleeniä, 0,2 paino-% tetra-isopropyylititanaattia katalyysaattorina ja 500 miljoonasosaa fenotiatsiinia estoaineena 150 °C:ssa ± 5 °C, ja tämän jälkeen keittämällä edelleen tunnin ajan 210 °C:ssa ennen tisläämistä alipaineessa ja 130...190 °C:ssa.
- 4) Ei mitään katalyysaattoria eikä estoainetta
- 5) Ei määritetty.

64383

Taulukon III huomautukset:

- 1) Yhdysrakennekokeissa käytetyt käsittelyliuokset sisälsivät 0,5 paino-% polyesterisilaania vedessä.
- 2) näytteet upotettiin kiehuvaan veteen 24 tunniksi ennen kokeilua
- 3) Ei määritetty
- 4) Vertailukoeajoissa käytettiin ainoastaan polyesteriä, mutta ei mitään silaania kiinnitarttumista edistävänä aineena.

Tässä taulukossa III esitetyt tulokset osoittavat, että keksinnön mukaisilla polyesterisilaaneilla (koeajot 20...38) saadaan lasikankaan ja hartsin yhdysrakenteilla ylivoimaisia taivutuslujuuden koetuloksia, jolloin taivutuslujuuskokeet suoritettiin sekä kuivilla että märillä koekappaleilla. Niinpä keksinnön mukaisia tuotteita käyttäen suorite-
tuissa koeajoissa saatiin kuivan koekappaleen taivutuslujuuksia, jotka olivat arvosta 4746 kp/cm² koeajossa 25 arvoon 5901 kp/cm² koeajossa 24, kun taas vertailukoeajoissa, joissa käytettiin ainoastaan reagoimattomia polyesteriä eikä mitään silaania kiinnitarttumista edistävinä aineina, saatiin kuivan tuotteen taivutuslujuuksia, jotka olivat arvosta 4403 kp/cm² koeajossa 42 arvoon 4662 kp/cm² koeajossa 40. Kokeiltaessa märkiä koekappaleita saatiin keksinnön mukaisia tuotteita käyttäen koeajoissa taivutuslujuuksia, jotka olivat arvosta 2534 kp/cm² koeajossa 29 arvoon 4949 kp/cm² koeajossa 32, kun taas märkien koekappaleiden vertailukoeajoissa saavutettiin taivutuslujuuksia, jotka olivat arvosta 1533 kp/cm² koeajossa 42 arvoon 1603 kp/cm² koeajossa 40. Keksinnön mukaisia kiinnitarttumista edistäviä aineita käytettäessä todettiin myös näiden aineiden pysyvän yhdysrakenteissa suuremmin määrin eli rajoissa 51,3...90,3%, kun taas vertailutuotteita käytettäessä pidätysmäärät olivat rajoissa 34,4...34,8%.

Koeajot 43 ja 44

Yritettiin toistaa US-patentissa 3.252.825 selitetty esimerkki 4. Koska tässä patentissa ei ole mainittu esimerkin 4 mukaisen polyesterin valmistuksessa käytettäviä reaktio-olosuhteita, suoritettiin kaksi eri koeajoa, jotta saataisiin valmistetuiksi polyesteriä, joiden polymeeroitumisaste oli suhteellisen suuri ja suhteellisen pieni. Koska tämän patentin esimerkissä 4 selitettyä silaania (alfa-aminopropyyli-
trietoksisilaania) ei ole kaupan saatavissa, ja tämän alan ammattimiehet tuntevat sen erittäin epästabiiliksi, jos sitä voitaisiin valmistaa, käytettiin tämän esimerkin koeajoissa gamma-aminopropyyli-
trietoksisilaania. Menetelmät olivat seuraavat:

Koeajossa 43 sovellettu menetelmä

Kolmikaulaiseen kahden litran pulloon, jossa oli mekaaninen sekoitin, lämpömittari, laite typpikaasun käyttämiseksi suojakaasuna ja Dean-Starke-mallinen vesiloukku, jonka yläpäässä oli vesilauhdutin, pantiin 212,24 g (2,0 moolia) dietyleeniglykolia, 148,11 g (1,0 moolia) itaali-happoanhydridiä ja 98,06 g (1,0 moolia) maleiinihappoanhydridiä. Seosta hitaasti sekoittaen lisättiin katalysaattorinä 0,2 paino-% (0,9168 g) p-tolueenisulfonihappoa. Lämmitettiin 3...4 tuntia 200...225 °C:ssa, kunnes oli kerätty 9,0 g vettä. Tämän jälkeen reaktioseoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpöön, jolloin havaittiin, että polyesteriseoksen viskositeetti oli erittäin suuri. Reaktioseokseen lisättiin 500 millilitraa dietyylieetteriä. Seosta sekoitettiin $\frac{1}{2}$ tuntia huoneenlämmössä, jolloin havaittiin, että polyesteri-dietyylikerros erottui, kun sekoittaminen keskeytettiin. Seos lämmitettiin 70 °C:een, ja dietyylieetteri poistettiin ennen kuin lisättiin 200 g gamma-aminopropyyli-trietoksisilaania tiputussuppilon avulla, jolloin polyesteriä samalla sekoitettiin. Seoksen lämpötila pidettiin 70...80 °C:ssa tunnin ajan, minkä jälkeen seos jäähdytettiin huoneenlämpöön. Tällöin todettiin, että tuotteen viskositeetti oli hyvin suuri. Lisättiin 100 g etikkahappoa. Tuote ei liuennut veteen yhtä vähän ennen etikkahapon lisäämistä kun lisäämisen jälkeenkään.

Koeajossa 44 sovellettu menetelmä

Toistettiin koeajon 43 menetelmä käyttämällä samat määrät reaktiokomponentteja, jolloin reaktioseos lämmitettiin 135 °C:een, minkä jälkeen seoksen annettiin olla yli yön, ja tämän jälkeen lämmitettiin 200...235 °C:een 7 tunnin aikana, kunnes veden kerääntyminen oli loppunut (27 g vettä). Tämän jälkeen reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpöön, ja lisättiin tiputtaen 500 ml dietyylieetteriä, jolloin seosta samalla sekoitettiin. Sen jälkeen, kun koko gamma-aminopropyyli-trietoksisilaanimäärä, lukuunottamatta 25...30 g oli lisätty, hyytyi seos siten, että sen käsittely tuli mahdottomaksi. Lisättiin 100 g etikkahappoa, mutta tämä ei aiheuttanut polyesterigeeliin minkäänlaista muuttumista.

Koeajossa 43, jossa käytettiin polyesteriä, jonka polymeroitumisaste oli suhteellisen pieni, antoi tulokseksi polyesterin, joka ei liuennut dietyylieetteriin, vaikka sitä oli yritetty modifioida. Tämä liukene-mattomuus osoittaa, että sitä ei voida käyttää vesikäsittelyaineena.

Koeajossa 44, jossa käytettiin polyesteriä, jonka polymeroitumisaste oli suhteellisen suuri, antoi tulokseksi hyytyneen polyesterisilaanituotteen, jota ei myöskään voida käyttää käsittelyaineena.

Esimerkki 3

Polyesterin D ketjua pidennettiin tolueeni-di-isosyanaatin avulla soveltamalla edellä selitettyä menetelmää D. Valmistettiin polyesteriaminoalkyylialkoksisilaania soveltamalla Michael-additioreaktiota siten, että silaani D liitettiin "pidennettyyn" polyesteriin B käyttämällä menetelmää B. Kokeiltiin menetelmää E soveltaen hartsin ja lasikuituhahtuvien laminaattia käyttämällä "pidennettyä" polyesterisilaania kiinnitarttumista edistävänä aineena. Lisäksi suoritettiin soveltamalla menetelmää E koe, jossa tutkittiin polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaanin soveltuvuutta lasihahtuvien käsittelyaineena. Tulokset on esitetty taulukon IV koeajon 45 kohdalla. Vertailukoeajoissa 46 ja 47 käytettiin reaktioseoksina silaanin B ja "pidennettömän" polyesterin B Michael-additioreaktion tuloksena saatua tuotetta.

Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa IV:

Taulukko IV

Koe- ajo	Reaktiokomponentit		Taivutuslujuus, kp/mm^2		
	Polyesteri	Silaani	Kuiva	Märkä ³⁾	Pidätysmäärä %
45	B ¹⁾	B	8260 ⁴⁾	6160 ⁴⁾	74.6 ⁴
46 ²⁾	B	B	7700 ⁵⁾	5950 ⁵⁾	77.3 ⁵
47 ²⁾	B	B	7910 ⁶⁾	5250 ⁶⁾	66.4 ⁶

- 1) Menetelmän B mukaan valmistettu "pidennetty" polyesteri
- 2) Vertailukoeajot
- 3) Näytteet upotettiin kiehuvaan veteen 24 tunniksi ennen koetta
- 4) Määritettiin käyttämällä käsittelyssä polyesterisilaanin 1 paino-% vesiliuosta
- 5) Määritettiin käyttämällä käsittelyssä polyesterisilaanin 0,5 paino-% vesiliuosta
- 6) Määritettiin käyttämällä käsittelyssä polyesterisilaanin 1,0 paino-% vesiliuosta

Taulukossa IV näytetyt tulokset osoittavat, että koeajon 45 mukaisella "pidennetyllä" polyesterisilaanilla saadaan yhdysrakenne, jolla on

suurempi taiputuslujuus sekä märkänä että kuivana kuin yhdysrakenteella, jota on käsitelty vertailukoeajojen 46 ja 47 mukaisilla "pidentämättömillä" polyesterisilaaneilla. Nämä tulokset osoittavat, että on olemassa polyesterisilaanin valmistuksessa käytetyn polyesterin suuremman molekyyllipainon ja kiinnitarttumista edistävän polyesterisilaanin suuremman tehokkuuden välisen suora suhde.

Esimerkki 4

Jotta voitaisiin kokeilla keksinnön mukaisten polyesterisilaanien tehokkuutta vollastoniitin ja polyesterihartsin välistä kiinnitarttumista edistävänä aineena, valmistettiin polyesterihartsin ja vollastoniitin yhdysrakenne seuraavasti:

Lisättiin 2 g tislattua vettä 16 g:aan 25 paino-prosenttista liuosta, jossa oli polyesteri B ja silaanin B Michael-additioreaktiotuotetta liuottimessa I, jolloin sekoitettiin 5 minuuttia. Saatu seos lisättiin 400 g:aan vollastoniittia ja sekoitettiin 30 minuuttia tärymyllyssä käsitellyn täytteen valmistamiseksi. Täten käsitelty täyte pantiin kuivausastiaan ja kuivattiin 60 minuuttia 105 °C:ssa tuuletetussa kuivauskaapissa.

Valmistettiin hartsiseos, jossa oli 2200 osaa polyesteriä A, 220 osaa styreenimonomeeriä ja 22 osaa katalysaattoria 1. 200 g tätä seosta pantiin ruostumatonta terästä olevaan maljaan, joka pantiin Hobart-sekoittimeen, jossa oli taikinanvatkauskoukku. Maljaan lisättiin kohtuullisesti sekoittaen 300 g polyesterisilaanilla käsiteltyä vollastoniittia, ja sekoittamista jatkettiin noin 25 minuuttia, kunnes muodostunut hartsin ja täytteen seos oli konsistenssiltaan tasaista.

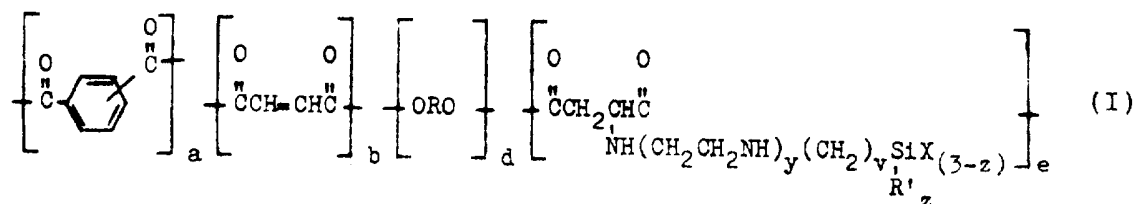
Hartsin ja täyteaineen seos valettiin noin 20,5 x 20,5 x 0,38 cm kokoisessa kromilla pinnoitettuun muottiin 30 minuutiksi 100 °C:ssa ja 48 tonnin paineessa käyttämällä "Mylar"-irroitusainetta. Muodostunut yhdysrakenne jäähdytettiin huoneenlämpöön paineenalaisena kieroutumisen estämiseksi.

Vertailun vuoksi valmistettiin edellä esitettyä menetelmää soveltaen polyesterihartsin ja vollastoniitin yhdysrakenne, jolloin 300 g edellä käytettyä käsiteltyä vollastoniittia korvattiin 300 g:lla käsittämättömällä täyteainella.

Polyesterihartsin ja polyesterisilaanilla käsitellyn vollastoniitin muodostaman yhdysrakenteen alkuperäinen taivutuslujuus oli 1106 kp/cm² ja vedessä tapahtuneen vanhentamisen käsittelyn jälkeen oli taivutuslujuus 630 kp/cm², kun taas polyesterihartsin ja käsittelemättömän vollastoniitin yhdysrakenteen alkuperäinen taivutuslujuus oli 966 kp/cm² ja taivutuslujuus kostuttamisen jälkeen oli 476 kp/cm² normin ASTM-D-790-71 mukaan.

Patenttivaatimukset

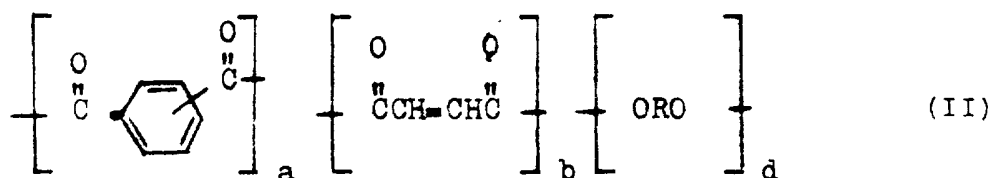
1. Polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaani-polymeeri, joka on käyttökelpoinen lasin pinnoitteena ja kiinnitarttumista edistävänä aineena ja jonka molekyylipaino on vähintään 1000, t u n n e t t u siitä, että siinä on seuraavan kaavan (I) mukaisia yksiköitä



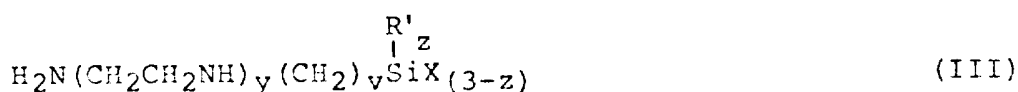
jossa kaavassa R tarkoittaa kaksiarvoista hiilivetyradikaalia, R' tarkoittaa yksiarvoista alkyyli-, aryyli- tai aralkyyli-ryhmää, X tarkoittaa yksiarvoista alkoksiryhmää, y on 0 tai 1, v on kokonaisluku 1...6, z on 0, 1 tai 2, a on 0 tai rajoissa 0,004...0,6 oleva moolifraktio, ja b, d ja e ovat rajoissa noin 0,004...0,6 olevia moolifraktioita, edellyttäen, että d on suurempi, yhtä suuri tai hiukan pienempi kuin a + b + e.

2. Menetelmä polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaanin valmistamiseksi Michael-additioreaktion avulla, t u n n e t t u siitä, että saatetaan reagoimaan keskenään

A. tyydyttämätön konjugoitunut polyesteri, jonka molekyylipaino on vähintään 1000 ja jossa on kaavan (II) mukaisia yksiköitä,



jossa kaavassa R tarkoittaa kaksiarvoista hiilivetyradikaalia, a on 0 tai rajoissa 0,004...0,6 oleva moolifraktio, ja b ja d ovat rajoissa noin 0,004...0,6 olevia moolifraktioita, joka polyesteri naluttaessa on saatettu reagoimaan orgaanisen di-isosyanaatin avulla ketjustaan pidennetyn tyydyttämättömän konjugoituneen polyesterin muodostamiseksi, jonka molekyyli-paino on vähintään 5000, ja B. seuraavan kaavan mukainen aminoalkyylialkoksisilaani



jossa kaavassa R' tarkoittaa yksiarvoista alkyyli-, aryyli- tai aralkyyli-ryhmää, X tarkoittaa yksiarvoista alkoksiryhmää, y on 0 tai 1, v on kokonaisluku 1...6 ja z on 0, 1 tai 2, noin 0...235 °C:ssa polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaanin valmistamiseksi.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaani saatetaan reagoimaan veden kanssa tämän polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaanin hydrolysaatin muodostamiseksi.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tyydyttämättömän konjugoituneen polyesterin molekyyli-paino on vähintään 2000.

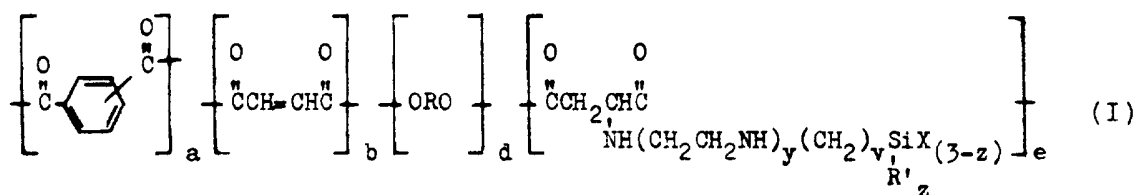
5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tyydyttämättömän konjugoituneen polyesterin molekyyli-paino on vähintään 4000.

6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aminoalkyylialkoksisilaani on gamma-aminopropyylitri-etoksisilaani.

7. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aminoalkyylialkoksisilaanina on N-beta-(aminoetyyli)-gamma-amino-propyyli-trimetoksisilaani.

8. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaanisena di-isosyanaattina on tolueeni-di-isosyanaatti.

9. Polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaanin käyttö epäorgaanisten piipitoisten materiaalien saattamiseksi sopeutumaan ja tarttumaan kiinni orgaanisiin hartseihin, t u n n e t t u siitä, että pinnoitetaan tämän epäorgaanisen piipitoisen materiaalin pinta ennen sen yhdistämistä orgaaniseen hartsiin tai yhdistämisen aikana polyesteri-aminoalkyylialkoksisilaani-polymeerillä, jonka molekyyli-paino on suurempi kuin 1000, ja jossa on kaavan (I) mukaisia yksiköitä



jossa kaavassa R tarkoittaa kaksiarvoista hiilivetyradikaalia, R' tarkoittaa yksiarvoista alkyyli-, aryyli- tai aralkyyli-ryhmää, X tarkoittaa yksiarvoista alkoksiryhmää, y on 0 tai 1, v on kokonais-luku 1...6, z on 0, 1 tai 2, a on 0 tai rajoissa 0,004...0,6 oleva moolifraktio, ja b, d ja e ovat rajoissa noin 0,004...0,6 olevia moolifraktioita, edellyttäen, että d on suurempi, yhtä suuri tai hiukan pienempi kuin a + b + e.

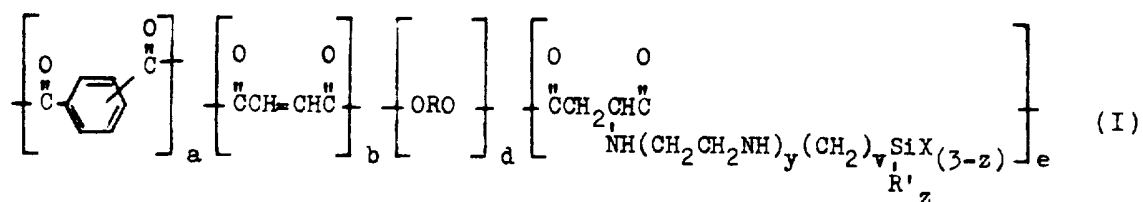
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että epäorgaanisena piipitoisena materiaalina ovat lasikuidut.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että epäorgaanisena piipitoisena materiaalina on lasikangas.

12. Patenttivaatimuksen 9 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että epäorgaanisena piipitoisena materiaalina on vollastoniitti.

Patentkrav

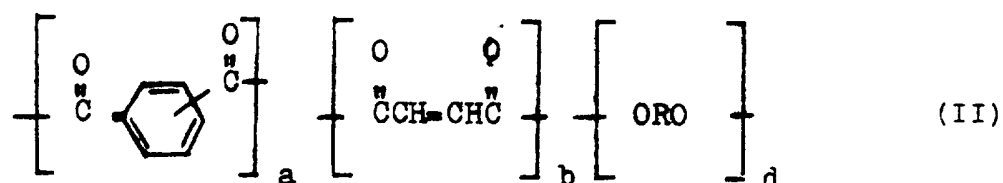
1. Polyester-aminoalkylalkoksisilan-polymer som är användbar som överdrag och adhesionsförbättrande medel för glas och som har en molekylvikt större än 1000, k ä n n e t e c k n a t därav, att den innehåller enheter med formeln



i vilken formel R är en tvåvärd kolväteradikal, R' är en envärd alkyl-, aryl- eller aralkylgrupp, X är en envärd alkoxigrupp, y är 0 eller 1, v är ett helt tal 1...6, z är 0, 1 eller 2, a är 0 eller en molfraktion mellan 0,004...0,6, och b, d och e är molfraktioner mellan ca 0,004...0,6 under förutsättning av att d är större än, lika med eller litet mindre än a + b + e.

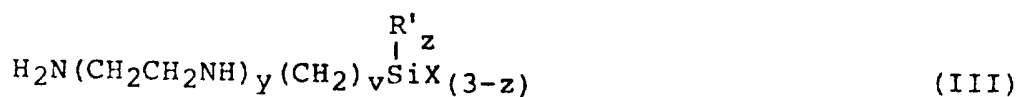
2. Förfarande för framställning av en polyester-aminoalkylalkoxisilan genom Michael-additionsreaktionen, k ä n n e t e c k n a t därav, att man bringar att reagera med varandra

A. en omättad konjugerad polyester med en molekyylvikt om minst 1000 och omfattande enheter med formeln (II),



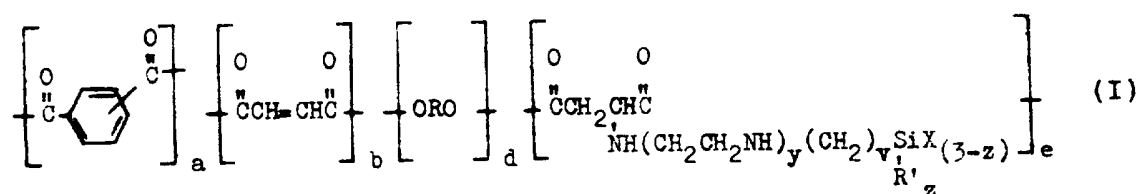
i vilken formel R betecknar en tvåvärd kolväteradikal, a är 0 eller en molfraktion mellan 0,004 och 0,6 och b och d är molfraktioner från ca 0,004...0,6, vilken polyester om så önskats bringats att reagera med ett organiskt di-isocyanat, för att bilda en omättad konjugerad polyester med förlängd kedja med en molekylvikt om minst 5000,

och B. en aminoalkylalkoxisilan med formeln



i vilken formel R' är en envärd alkyl-, aryl- eller aralkylgrupp, X är en envärd alkoxigrupp, y är 0 eller 1, v är ett helt tal 1...6 och z är 0, 1 eller 2, vid en temperatur om ca 0...235 °C, för att framställa polyester-aminoalkylalkoxisilan.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att man bringar polyester-aminoalkylalkoxisilanen att reagera med vatten, för att bilda ett hydrolysat av denna aminoalkylalkoxisilan.
4. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att molekylvikten för den omättade konjugerade polyestern är minst 2000.
5. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att molekylvikten för den omättade konjugerade polyestern är minst 4000.
6. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att aminoalkylalkoxisilanen är gamma-aminopropyltriethoxisilan.
7. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att aminoalkylalkoxisilanen är N-beta-(aminoetyl)-gamma-aminopropyltrimethoxisilan.
8. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att det organiska di-isocyanatet är toluen-di-isocyanat.
9. Användning av en polyester-aminoalkylalkoxisilan för att göra oorganiska kiselhaltiga material kompatibla med och vidhäftande vid organiska hartser, k ä n n e t e c k n a t därav, att man överdrager ytan av detta oorganiska kiselhaltiga material innan det kombineras med nämnda organiska harts eller under tiden för kombinerandet med en polyester-aminoalkylalkoxisilan-polymer med en molekylvikt större än 1000, som innehåller enheter med formeln (I),



i vilken formel R är en tvåvärd kolväteradikal, R' är en envärd alkyl-, aryl- eller aralkylgrupp, X är en envärd alkoxigrupp, y är 0 eller 1, v är ett helt tal 1...6, z är 0, 1 eller 2, a är 0 eller

en molfraktion mellan 0,004...0,6, och b, d och e är molfraktioner mellan 0,004...0,6, under förutsättning av att d är större än, lika med eller litet mindre än $a + b + e$.

10. Användning enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a d därav, att det oorganiska kiselhaltiga materialet utgöres av glasfiber.

11. Användning enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a d därav, att det oorganiska kiselhaltiga materialet utgöres av glastyg.

12. Användning enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a d därav, att det oorganiska kiselhaltiga materialet utgöres av wollastonit.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 252 825 (117-126), 3 674 724 (C 08 d 9/10), 3 837 892 (B 32 b 17/02).