



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

195225

(11)

(B1)

/22/ Prihlášené 24 04 78
/21/ /PV 2599-78/

(10) Zverejnené 28 04 79

(45) Vydané 15 05 82

(51) Int. Cl.³
C 08 L 83/06
C 08 K 5/12

(75)

Autor vynálezu

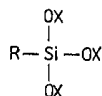
FLOROVIČ STANISLAV ing. a FORRÓ JURAJ, TRNAVA

(54) Emulzia typu olej vo vode na báze nenasýtených silanov

1

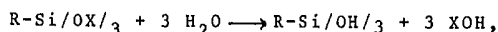
Vynález sa týka emulzie typu olej vo vode na báze nenasýtených silanov s prídavkom esterov kyseliny ftalovej, pripravenej emulgáciou za použitia emulgátora a/alebo stabilizátora, vhodnej ako promotor adhézie, zvlášť pre polyesterové živice.

Za účelom zlepšenia adhézie medzi povrchom plniva a plastom používajú sa na úpravu fázového rozhrania rôzne promotory adhézie, hlavne karbofunkčné deriváty kremíka substituované v polohe α , β , γ a podobne, ktoré je možno znázorniť obecným vzorcom



v ktorom znamená X alkyl a R je organická funkčná skupina, napr. aminoalkyl, vinyl, alyl, fenyl, metakryl, merkptoalkyl a podobne. Aj keď sú známe rôzne spôsoby nanášania týchto zlúčenín na povrch plnív, z pohľadu priemyselnej aplikácie má najväčší význam použitie vodných roztokov, pretože tu odpadá nevýhodná práca s organickými rozpúšťadlami, ktoré sú často toxické a horľavé.

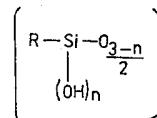
Hydrolýzou týchto zlúčenín, ktorá sa môže znázorniť reakčnou schémou



je možné pripraviť roztoky, ktoré sa používajú priamo k úprave plnív alebo príprave rôznych lubrikácií a pojidiel, hlavne

2

v prípade sklenených vlákien. Hydrolýzou vzniknuté silantrioly sú nestabilné a kondenzujú na príslušné polysiloxany, ktoré je možno znázorniť obecným vzorcom



kde n je celé číslo 0,1 alebo 2. V prípade trialkoxysilanov, ktoré za normálnych podmienok nepodliehajú hydrolýze, sa táto prevádza za použitia rôznych katalyzátorov.

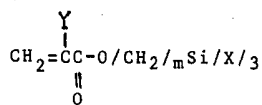
Nevýhody spojené s prítomnosťou homogénneho katalyzátora, ktorý ovplyvňuje polykondenzáciu, odstránilo riešenie podľa čs. autorského osvedčenia č. 183 491, ktoré používa heterogénny katalyzátor, vymieňací iónov a hydrolýzu uskutočňuje v jednofázovom systéme. NSR patent č. 2 225 143 tento problém zas riešil tým spôsobom, že vzniknuté silanoly extrahoval z vodného roztoku do organického rozpúšťadla. USA patent č. 3 922 436 odstraňuje vplyv hydrolýzy prípravou nových silanov so zvýšenou odolnosťou voči hydrolýze a aplikuje ich vo forme emulzie adaptáciou postupu podľa britského patentu č. 1 009 908. Nevýhoda tohto spôsobu však spočíva v tom, že tieto nové zlúčeniny je možné použiť len v špeciálnych prípadoch zlepšenia adhézie, predovšetkým v rôznych kaučukových systémoch. V prípade aplikácie promotorov adhézie uvedenými spôsobmi do rôznych lubrikácií, pojidiel a

podobne však všetky tieto metódy viac alebo menej zlyhávajú, hlavne z dôvodu, že vplyv na kondenzáciu silanolov majú aj rôzne zložky týchto systémov. Z toho vyplýva, že tieto metódy sú vhodné pri aplikácii promotorov adhézie, ako finiš úprava silikátových tkanín pre výstuž plastov, farbenie tkanín, úprava prírodného kremičitého alebo vápencového piesku, kaolínu a podobne. Nevýhody týchto metód aplikácie promotorov adhézie do viaczložkových systémov odstraňuje riešenie podľa čs. autorského osvedčenia č. 187 720, ktoré popisuje vodou riediteľnú emulziu zmesi epoxidovej živice a silanu, ako promotor adhézie. Toxicita epoxidových živíc, hlavne v styku s pokožkou je známa a práve styku pokožky pri manipulácii s lubrikáciami, pojidlami a pod. je sa ťažko vyvarovať. V prípade formulácii rôznych vodou riediteľných lubrikácií, šlíc náterových hmôt, tmelov, lepidiel a pod. s obsahom rôznych látok a prísad, ktoré sami o sebe vykazujú toxické účinky, je riešenie iným spôsobom, než sa popisuje v popise vynálezu k čs. autorskému osvedčeniu č. 187 720, prakticky bezpredmetné, pretože koncentrácia promotorov adhézie je rádovo nižšia. V prípade systémov, hlavne na báze rôznych latexov ktoré nevykazujú uvedenú toxicitu, spôsob za použitia epoxidových živíc zapríčiňuje pri priemyselnej aplikácii nemalé problémy. Krátky styk s pokožkou zvyčajne nie je škodlivý, no pri ďalšom a častejšom pôsobení dochádza u citlivých osôb k vzniku akútneho exému na miestach priameho pôsobenia. Tieto kontaktné dermatózy často potom spôsobujú alergickú precitlivelosť osôb, čo spôsobuje, že pracovníci musia byť prevedení na iné pracovisko alebo nesmú prichádzať do priameho styku so zložkami, ktoré u nich spôsobili vznik exému.

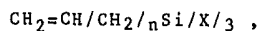
Vynález rieši problémy zlepšenia adhézie tým spôsobom, že aplikuje promotory adhézie na báze nenasytených silanov vo forme emulzie typu olej vo vode pripravené emulgáciou za použitia emulgátora a/alebo stabilizátora, vhodné ako promotor adhézie, zvlášť pre polyesterové živice tak, že olejová fáza sa skladá zo zmesi 30 až 98 % hmot. esteru kyseliny ftalovej obecného vzorca



v ktorom R znamená alkylskupinu s 1 až 10 atómami uhlíka alebo alyl a 2 až 70 % hmot. nenasyteného trialkoxysilanu obecného vzorca



alebo



v ktorých predstavuje Y -H alebo -CH₃, X je -OCH₃, -OC₂H₅ alebo -OC₂H₄OCH₃, m je celé číslo 1 až 3 a n celé číslo 0 alebo 1.

Emulzie sú hrubodisperzné sústavy, pričom sa najčastejšie vytvárajú z dvojice kvapalín, z ktorých jedna má polárny charakter a druhá je nepolárna. Emulzia nepolárnej kvapaliny v polárnej je označovaná ako typ olej vo vode. Vznik stabilnej emulzie podmieňuje prítomnosť tretieho komponentu, tzv. emulgátora alebo stabilizátora. Emulgátor sa adsorbuje na rozhraní oboch kvapalín a vytvára pružný film, ktorý zabraňuje

je splývaniu jednotlivých kvapiek pri ich zrážkach pri Brownovom pohybe. Stabilizátor znižuje povrchové napätie medzi obidvoma fázami, čím sa zníži povrchová energia, čo umožňuje vznik emulzie. Z dôvodu, že emulgátor určuje typ emulzie, je nutné podľa vynálezu, aby sa získal typ olej vo vode, použiť emulgátory rozpustné v polárnych rozpúšťadlách. Príprava emulzie sa môže prevádzať pomocou známych dispergačných a kondenzačných metód za použitia mechanickej energie /rýchlobežné miešadlá, koloidné mlyny, mixéry/ ultrazvuku, zmenou teploty a Weimarnovou metódou výmenou rozpúšťadla. Podľa zvoleného spôsobu môžu byť emulgátory a/alebo stabilizátory pridávané priamo do zmesi esteru a silanu a/alebo do vody. V prípade úpravy sklenených, minerálnych a iných textilných vlákien je možné k emulziám pridávať rôzne textilné prípravky, ktoré umožňujú textilné a technologické spracovanie. Výhoda použitia emulzií ako promotorov adhézie vo vode riediteľných systémov spočíva nielen v zlepšení adhézie blokováním polykondenzácie ale aj v znížení až zabránení toxicity samotných silanov. Vynález je ďalej objasnený formou príkladov, koncentrácie sú uvádzané v hmotnostných %.

Pr í k l a d 1

Zloženie oleja

50 g /50 %/ - metakryloxypropyltrimetoxysilan

50 g /50 %/ dibutylftalát

K oleju sa pridalo 15 g etylénoxidovaného nonylfenolu /11 mólov viazaného etylénoxidu, HLB = 13,7/ a miešalo sa a emulgovalo pridávaním do 300 ml vody pomocou mixéra. Hodnota HLB udáva hydrofilno-lipofilnú rovnováhu emulgátora, ktorá závisí od pomeru polárnych a nepolárnych skupín v molekule. Priemerná veľkosť častíc emulzie sa pohybovala v rozmedzí 0,2 až 1,5 μm.

Pr í k l a d 2

Zloženie oleja

10 g /16,3 %/ - metakryloxypropyltriethoxysilan

60 g /83,7 %/ dinonylftalát

V 1000 ml vody pod rýchlobežným miešadlom sa rozpustili 2 g etylénoxidovaného oktylphenolu s HLB = 9,5. Za miešania sa pridal olej za vzniku stabilnej emulzie s priemernou veľkosťou častíc 2 až 4 μm.

Pr í k l a d 3

Zloženie oleja

5 g /20 %/ - metakryloxymetyltriethoxysilan

20 g /80 %/ dialylftalát

V 500 ml vody pod miešadlom sa rozpustilo 3 g etylénoxidovaného nonylphenolu s HLB = 13,5. K oleju sa pridalo 5 g etanolu a pridal sa za intenzívneho miešania do vody. Vznikla stabilná emulzie s priemernou veľkosťou častíc 0,5 až 1 μm.

Pr í k l a d 4

Zloženie oleja

20 g /66,6 %/ vinyltrimetoxysilan

10 g /33,4 %/ dimetylftalát

V 500 ml vody sa rozpustili 2 g kazeínu a 1 g laurylamidoethylpyridiniumchloridu a za intenzívneho miešania sa olej pridal do vody za vzniku emulzie s priemernou veľkosťou častíc 3 až 6 μm.

P r í k l a d 5

Zloženie oleja

10 g /25 %/ vinyl - tris/ γ - metoxyetoxy/-silan

30 g /75 %/dibutylftalát

K oleju sa pridalo 2,5 g emulgátora ako v príklade 1 a po premiešaní sa olej emulgoval v koloidnom mlyne vodou o teplote 35 až 40 °C do objemu 3000 ml. Vzniknutá emulzia mala priemernú veľkosť častíc 0,5 až 1 μ m.

P r í k l a d 6

Zloženie oleja

2 g /2 %/ alyltriethoxysilan

98 g /98 %/ didecylftalát

V 500 ml vody sa rozpustilo 20 g alkylpolyglykoléteri, získaného oxyetyláciou vyššieho mastného alkoholu o počte atómov uhlíka C₁₀ až C₁₆ so 4 mólmí etylénoxidu. K tomuto roztoku v mixéry sa pomaly pridal olej. Kmeňová emulzia sa doplnila vodou na objem 1000 ml a vložila do sedimentačného valca. Stabilita bola sledovaná vizuálne a bola väčšia ako 40 hodín.

P r í k l a d 7

Zloženie oleja

30 g /30 %/ γ - akryloxypropyltrimetoxy-silan

70 g /70 %/ dioktylftalát

Postup prípravy emulzie a množstvo tenzidu ako v príklade 6. Emulzia je biela, rovnomerná s priemernou veľkosťou častíc 1 až 3 μ m.

P r í k l a d 8

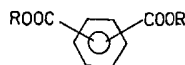
Podobne ako príklad 7, s tým rozdielom, že sa k príprave oleja použije γ - metakryloxypropyltris/ γ -metoxyetoxy/silan.

P r í k l a d 9

Fyzikálnochemický princíp javu zlepše-

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Emulzia typu olej vo vode na báze nenasýtených silanov pripravená emulgáciou za použitia emulgátora a/alebo stabilizátora, vhodná ako promotor adhézie, zvlášť pre polyesterové živice, vyznačujúca sa tým, že olejová fáza sa skladá zo zmesi 30 až 98 % hmot. esteru kyseliny ftalovej obecného vzorca



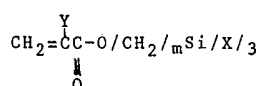
v ktorom R znamená alkylskupinu s 1 až 10 atómami uhlíka alebo alyl a 2 až

nia adhézie za použitia emulzií podľa vynálezu nie je celkom objasnený. Autori vynálezu predpokladajú, že k hydrolyze a interakcii s povrchom plniva dochádza "in situ" pri ich tepelnom spracovaní sušením. Silantriol v stave zrodu sa vyznačuje najvyššou afinitou k povrchu a okamžite kondenzuje medzi sebou a hydroxylovými skupinami silikátu, čo sa prakticky prejavuje lepšou odolnosťou väzby silan - silikát pri stárnutí plastu, než pri použití známych spôsobov zlepšenia adhézie. Uvedené emulzie je zvlášť výhodné používať do priamych lubrikácií na úpravu sklenených vlákien pre výstuž nenasýtených polyesterových živíc. Typické, známe zloženie polyvinylacetátových lubrikácií možno vyjadriť receptúrou.

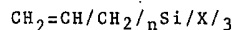
Zloženie lubrikácie	koncentrácia /%/
polyvinylacetát /50 %/	2 - 10
mazadlo	0,05 - 0,1
antistatikum	0,1 - 0,3
zmáčadlo	0 - 0,05
olej esteru a silanu	0,2 - 0,8
emulgátor	0,01 - 0,05
voda	zbytok do 100

Emulzie pripravené podľa príkladov sa použili k príprave lubrikácií ich zmiešaním s lubrikačnými surovinami po ich rozpustení vo vode v otvorenej nádobe a doplnení vodou na požadovaný objem. Sklenené vlákna sa použili k výrobe polyesterových sklolaminátov s obsahom 65 % skla. Medza pevnosti v ohybe sa pohybovala v rozmedzí 1100 až 1300 MPa, pokles pevnosti po umelom stárnutí 2 h varom vo vode 3 až 7 %. Okrem týchto aplikácií je možné emulzie používať aj pri formulácii rôznych vodou riediteľných náterových hmôt, tmelov, lepidiel a podobne, čím sa dosiahne zlepšenie adhézie filmotvorného povlaku k anorganickému povrchu.

70 % hmot. nenasýteného trialkoxysilanu obecného vzorca



alebo



v ktorých predstavuje Y -H alebo -CH₃, X je -OCH₃, -OC₂H₅ alebo -OC₂H₄OCH₃, m je celé číslo 1 až 3 a n celé číslo 0 alebo 1.