

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

243586
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 F 7/08

(22) Prihlášené 24 01 85
(21) (PV 499-85)

(40) Zverejnené 17 09 85

(45) Vydané 15 11 87

(75)

Autor vynálezu

FLOROVICH STANISLAV ing.; FORRÓ JURAJ ing., TRNAVA

(54) Spôsob prípravy vodných roztokov 3-metakryloxypropylsilanov

1

Vynález popisuje katalyzovanú hydrolýzu 3-metakryloxypropyltrialkoxysilanov vo vode, prípadne v prítomnosti emulgátorov. Ako katalyzátor používa kyselinu metakrylovú alebo akrylovú. Pripravené vodné roztoky silanov sú zvlášť vhodné na úpravu sklenených vlákien pre výstuž polyesterov.

2

Vynález sa týka spôsobu prípravy vodných roztokov 3-metakryloxypropylsilanolov, hydrolýzou 2-metakryloxypropyltrialkoxysilanov s 1 až 4 atómami uhlíka v alkoxyskupine vo vode v prítomnosti kyslých katalyzátorov, prípadne aj emulgátorov.

Substituované trialkoxysilany našli široké a neustále sa rozširujúce aplikačné použitie na úpravu plnív, hlavne sklenených vlákien používaných ako výstuž rôznych kompozícií.

Priemyselne je najpoužívanejší spôsob aplikovať tieto zlúčeniny z vodných systémov, hlavne z dôvodu, že použitie organických rozpúšťadiel je obmedzené, či už pre ich toxicitu, horľavosť a v neposlednom rade aj z ekonomických príčin. Predovšetkým z týchto dôvodov je venovaná najväčšia pozornosť príprave vodných kompozícií silanov.

Metakryloxypropyltrialkoxysilany sú známe a ich syntéza a použitie ako aj hydrolýza boli popísané už roku 1967 E. P. Pleuedemannom a H. A. Clarkom (USA pat. číslo 3 258 477). Tieto silany sú vo vode nerozpustné, ale stávajú sa rozpustné, keď alkoxyskupiny zhydrolyzujú. Vzniknuté silantrialy sú nestabilné, postupne kondenzujú na zložité siloxány, pričom rýchlosť závisí na koncentrácii, pH, katalyzátoroch, spolu-rozpúšťadlách a povahe viazaného substituenta. Hydrofóbna časť 3-metakryloxypropylsilanolov je v rovnováhe s hydrofilnou, t. j. vytvárajú silne orientovanú vrstvu na rozhraní voda—vzduch, čo má za následok výrazné zníženie povrchového napätia vody.

Zvyčajne sa ako katalyzátor používa kyselina mravčia, octová a propiónová (Noll W.: Chemie und Technologie der Silikone, Verlag Chemie 1968). Tiež je známe aj použitie kyseliny citrónovej ako katalyzátora s následnou extrakciou silanolu z vody nepolárnym rozpúšťadlom (francúzsky patent č. 2 139 097). Okrem týchto katalyzátorov sa používajú organické zlúčeniny titánu (NSR pat. č. 1 495 418), iontomeniči (čs. aut. osv. č. 183 491), dihydrofosforečnany (čs. aut. osv. č. 212 015).

Urýchlenie hydrolýzy je možné doceliť prídavkom rôznych emulgátorov, pomocou ktorých sa vytvára jemná emulzia silanu vo vode, čím sa zväčší vztyčná plocha silanu s vodou a katalyzátorom (britský patent číslo 1 009 908). Z dôvodu, že vodné roztoky týchto zlúčenín sú obmedzené stabilné, venuje sa zvýšená pozornosť príprave ich stabilných roztokov (EP pat. č. 0 049 365) zvyčajne oddeľovaním katalyzátorov (USA pat. č. 4 395 563).

Katalyzátory používané pri týchto postupoch majú hlavne za úlohu urýchliť priebeh hydrolýzy.

Vynález popisuje spôsob prípravy vodných roztokov 3-metakryloxypropylsilanolov, hydrolýzou 3-metakryloxypropyltrialkoxysilanov s 1 až 3 atómami uhlíka v alkoxyskupine vo vode v prítomnosti kyslých ka-

talyzátorov, prípadne aj emulgátorov. Podstata vynálezu spočíva v tom, že ako katalyzátor sa použije kyselina metakrylová alebo akrylová v hmotnostnom pomere silan : kyselina, 1 : 0,005 až 2.

Hydrolýza sa môže uskutočňovať v rôznych zariadeniach, ktoré sú vybavené miešadlami, v mixéroch, koloidných mlynch a pod. V prípade použitia zariadení s nízko obrátkovými miešadlami alebo zariadení s miestami, kde dochádza k obmedzenej cirkulácii pri miešaní, je možné doceliť rovnomerné rozloženie emulzie silanu pridaním do vody rôznych emulgátorov, ktoré znižujú povrchové napätie vody.

Silanové hydrolýzáty podľa vynálezu slúžia hlavne k povrchovej úprave sklenených vlákien. Pri sušení upravených vlákien, ktoré sa spravidla uskutočňuje pri teplote 120 až 130 °C dochádza k polymerizácii in situ, za vzniku kopolymerného filmu. Týmto spôsobom sa zvýši tuhosť sklenených vlákien, ktorá je potrebná pri ich spracovaní sekaním. Zároveň sa zlepši adhézia polymérov, ktoré sa používajú na povliekanie sklenených vlákien. Prítomnosť karboxylových skupín spôsobuje zvýšenú polaritu povrchu, čo má kladný vplyv na antistatické vlastnosti, vlastnosti a zrnčavosť sklenených vlákien polárnymi plastmi. Na rozdiel od známych katalyzátorov, katalyzátory podľa vynálezu sa aktívne podieľajú aj na modifikácii povrchových vlastností sklenených vlákien.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov.

Pr í k l a d 1

V 500 ml vody sa rozpustila kyselina metakrylová a k tomuto roztoku sa za miešania pridalo 10 g 3-metakryloxypropyltrimetoxysilanu. Množstvo kyseliny a jej vplyv na priebeh hydrolýzy v minútach je uvedený v tabuľke 1.

Tabuľka 1

kyselina (g)	Hydrolýza (min)
0,5	55
2	22
10	7
20	5

Pr í k l a d 2

V 500 ml vody sa rozpustil 1 g nonylfenu oxyetylovaného 9 mólmí etylénoxidu a 2 g kyseliny akrylovej. K roztoku sa za miešania pridal 10 g 3-metakryloxypropyltrimetoxysilanu. Hydrolýza prebehla za 8 minút.

Pr í k l a d 3

V 500 ml vody sa rozpustili 2 g kyseliny

metakrylovej a za miešania sa pridalo 10 g 3-metakryloxypropyl-tris-(2-metoxyetoxy)-silan. Hydrolýza prebehla za 10 minút.

Príklad 4

Vodný roztok silanolu pripravený podľa

príkladu 2 sa zmiešal s 600 g 500% polyvinylacetátovej disperzie, 15 g chloridu lítneho, 25 g 12,5% mazadla na báze amínoamidu a doplnil vodou na objem 5 000 ml. Takto pripravená kompozícia je vhodná na úpravu sklenených vlákien pre výstuž nenásýtených polyesterových živíc.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy vodných roztokov 3-metakryloxypropylsilanolov hydrolýzou 3-metakryloxypropyltrialkoxysilanov s 1 až 3 atómami uhlíka v alkoxykupine vo vode v prítomnosti kyslých katalyzátorov, prípad-

ne aj emulgátorov, vyznačujúci sa tým, že ako katalyzátor sa použije kyselina metakrylová alebo akrylová v hmotnostnom pomere silan : kyselina, 1 : 0,05 až 2.

O P R A V A

k PVAO č. 243 586 (51) Int. Cl.⁴ C 07 F/08

Správný název záhlaví je:

(54) Spôsob prípravy vodných roztokov 3-metakryloxypropyl-silanolov

ÚRAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY
