



NORGE

[N-O]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133502

(51) Int.-Cl.² C 09 D 3/82, C 03 C 17/30,
C 04 B 41/28, C 08 G 77/38

(21) Patensøknad nr. 2160/70

(22) Inngitt 03.06.70

(23) Løpedag 03.06.70

(41) Alment tilgjengelig fra 06.12.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 02.02.76

(30) Prioritet begjært Ingen.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av midler for å gjøre overflater, spesielt av murverk og glass, vann-avstøtende.

(71)(73) Søker/Patenthaver STAUFFER CHEMICAL COMPANY,
(a Corporation of Delaware),
Adrian, Mich. 49221,
USA.

(72) Oppfinner PIRIE, JOHN CHAPMAN,
DAVIS, FRANCIS CECIL,
Adrian, Mich., USA.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 100814 (80b-19/05)
Britisk patent nr. 669600
Svensk patent nr. 157454 (28a-9)
DDR patent nr. 1243395 (39c-30)
US patent nr. 2810704 (260-33,6), 3474069
(260-46,5)

Det er kjent å anvende organopolysiloxaner, omfattende også delhydrolysater av organoalkoxysiloxaner, som middel for å gjøre overflater av murverk og glass vannavstøtende. Et mål for vannavstøtende midlers virkning er størrelsen av den kontaktvinkel som en vanddråpe danner med en med midlet behandlet overflate (jf.f.eks. W. Noll "Chemie und Technologie der Silicone" Weinheim 1968, s.387). En rekke av de i handelen forekommende midler for å gjøre overflater vannavstøtende danner imidlertid overraskende små kontaktvinkler.

De ved foreliggende fremgangsmåte fremstilte midler danner derimot spesielt store kontaktvinkler uten at de overflater som er blitt behandlet med disse midler, mister sin gass- og vanddampgjennomslippbarhet. Den vannavstøtning som oppnås ved anvendelse av de ifølge foreliggende fremgangsmåte fremstilte midler, holder seg selv etter lengre innvirkning av vær og vind.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte ved fremstilling av midler til hydrofobering av overflater, spesielt av murverk og glass, ved delvis hydrolyse av organoalkoxysilaner som er fremstilt ved omsetning av

A) organohalogensilaner med den generelle formel $R_m SiX_{4-m}$, hvori R betegner like eller forskjellige, eventuelt substituerte, hydrocarbongrupper, X betegner halogen, og m er 1 eller 2, med

B) énverdige alkoholer, og fremgangsmåten er særpreget ved at den delvise hydrolyse utføres ved tilsetning av den beregnede vannmengde etter at organoalkoxysilanene er blitt underkastet en 1-10 timers oppvarming under tilbakesløp med zirkonium- og/eller blyacetat i en mengde tilsvarende 0,25-4,5% metall, basert på vekten av organoalkoxysilanene, idet disse er beregnet som organohalogensilaner.

Fra US patentskrift nr. 3474069 er det riktignok kjent å hydrolysere organoalkoxysilaner etter forutgående oppvarming med en zirkoniumforbindelse (eksempel 3). De fremstilte, delvis hydrolyserte produkter ble bl.a. anvendt til fremstilling av fleksible belegg. Det kan imidlertid ikke utledes fra patentskriftet at disse belegg virker vannavstøtende. Dessuten anvendes bare zirkoniumforbindelser som alkoxyder og slike organiske salter som danner chelater.

Eksempler på organohalogensilaner som anvendes som utgangsmaterialer ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er metyltriklorsilan, ethyltriklorsilan, propyltriklorsilan, dimethyldiklorsilan, ethylmethyldiklorsilan, butyltriklorsilan, amyltriklorsilan, hexyltriklorsilaner, octyltriklorsilaner, diethyldiklorsilan, dibutyldiklorsilaner, dihexyldiklorsilaner, dioctyldiklorsilaner, dipropyldiklorsilaner, fenyltriklorsilan, fenylmethyldiklorsilan, octylmethyldiklorsilaner, stearyltriklorsilan, klorfenylmethyldiklorsilaner, trifluortolyethyldiklorsilaner og blandinger av to eller flere av disse silaner.

Den gjenværende destillasjonsrest etter at metylklorsilanene er blitt destillert av fra produktene dannet ved omsetning av silicium med metylklorid, kan også anvendes for omsetning med alkanoler. På samme måte kan den destillasjonsrest med et kokepunkt over 142°C som blir igjen etter at n-propyltriklorsilan er blitt destillert av fra de ved fremstillingen av propylklorsilaner dannede produkter, anvendes.

Ifølge en foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen anvendes blandinger av organohalogensilaner, og spesielt av metyltriklorsilan, dimethyldiklorsilan og n-propyltriklorsilan, for fremstillingen av organoalkoxysilanene. Forholdet mellom organohalogensilanene i disse blandinger er ikke av avgjørende betydning, men molforholdet mellom organotrihalogensilan og organodihalogensilan bør fortrinnsvis være minst 2:1, og helst 3:1-4:1. Det foretrekkes spesielt å anvende en blanding av metyltriklorsilan, dimethyltriklorsilan og n-propyltriklorsilan i et molforhold av 3:1:1. Dersom n-propyltriklorsilanet i disse blandinger erstattes med den destillasjonsrest med et kokepunkt over 142°C som blir igjen etter at n-propyltriklorsilan er blitt destillert av fra de ved fremstillingen av propylsilaner dannede produkter, bør forholdet mellom

propylgruppene og de andre organiske grupper være 1:1-1:10, fortrinnsvis 1:5.

Eksempler på énverdige alkoholer som alkoxygruppene i de ifølge oppfinnelsen anvendte organoalkoxysilaner er avledet fra, er spesielt de primære og sekundære alkoholer med 1-4 carbonatomer, som methanol, ethanol og isopropanol.

Omsetningen av organohalogensilanene med alkoholene kan på kjent måte utføres ved en temperatur av 0-50°C. Den utføres fortrinnsvis i et organisk oppløsningsmiddel, og spesielt i et aromatisk oppløsningsmiddel som benzen, toluen eller xylener. Ved denne omsetning omdannes organohalogensilanene til organoalkoxysilaner under avspaltning av hydrogenhalogenid. Etter omsetningen økes temperaturen for å fjerne uomsatt alkohol og en del av hydrogenhalogenidet. Resten av hydrogenhalogenidet kan fjernes eller minskes mengdemessig ved å blande organoalkoxysilanene med et egnet basisk materiale. For denne nøytralisering kan f.eks. alkalimetallalkoholater som natriummethylat, alkalimetallhydroxyder som natriumhydroxyd, uorganiske carbonater som natriumcarbonat og kalsiumcarbonat, og bicarbonater som natriumbicarbonat, anvendes.

Det ifølge oppfinnelsen anvendte zirkonium og/eller blyacetat anvendes i en mengde av 0,25-4,5 vekt%, fortrinnsvis 0,8-3 vekt%, hvert beregnet som metall og basert på vekten av organoalkoxysilanene, beregnet som de for fremstilling av organoalkoxysilanene anvendte organohalogensilaner. Oppløsninger med et innhold av inntil 3 vekt% zirkoniumtetraacetat, beregnet og basert som angitt ovenfor, kan lagres i minst 6 måneder ved værelsetemperatur uten at de gelerer. Høyere zirkoniumkonsentrasjoner gir ennu større kontaktvinkler.

For å påskynde omsetningen av organoalkoxysilanene med zirkonium- og/eller blyacetat oppvarmes blandingene av reaksjonsdeltagerne i 1-10 timer, fortrinnsvis 1-6 timer, og helst 1-2 timer, under tilbaketilførsdestillering. Som regel anvendes derved blandingen av reaksjonsdeltagerne i det forekommende oppløsningsmiddel for fremstillingen av alkoxyorganosilanene.

For den delvise hydrolyse anvendes fortrinnsvis så meget vann at 50-80% av de Si-bundne alkoxygrupper blir hydrolysert. Ved beregningen av den for den delvise hydrolyse anvendte vann-

mengde må den eventuelt dannede vannmengde ved nøytraliseringen av hydrogenhalogenid med f.eks. natriumbicarbonat eller natriumhydroxyd også tas i betraktning. Dette skyldes at en hydrolyse av mer enn 85% av alkoxygruppene kan føre til geldannelse. Ifølge en foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen oppvarmes blandingen av reaksjonsproduktet av organoalkoxysilaner med zirkonium- og/eller blyacetat, oppløsningsmiddel og vann i 1-6 timer under tilbakeløpsdestillering.

Efter den delvise hydrolyse kan den derved frigjorte alkohol fjernes på kjent måte, f.eks. ved fraksjonert destillasjon. En organopolysiloxanharpiks som for det meste er oppløst, blir tilbake.

De ved foreliggende fremgangsmåte fremstilte midler kan på en hvilken som helst egnet måte påføres på de overflater som skal gjøres vannavstøtende. Fortrinnsvis påføres de i form av en fortynnet oppløsning i et organisk oppløsningsmiddel. Oppløsningsmidlet bør være tilstrekkelig flyktig til at det vil fordampe under vanlige atomsfæriske betingelser, dvs. at det bør ha et kokepunkt under 200°C/760 mmHg (abs.). Eksempler på foretrukne oppløsningsmidler er toluen, xylener, benzen, ligroin og lavt-kokende hydrocarboner og halogenerte hydrocarboner, spesielt klorhydrocarboner. Oppløsningene bør inneholde 4-20 vekt%, fortrinnsvis 5-8 vekt%, basert på vekten av oppløsningene, av det delvis hydrolyserte reaksjonsprodukt. De kan påføres på de overflater som skal gjøres vannavstøtende ved f.eks. neddykking, sprøyting eller stryking, og etter fordampning av oppløsningsmidlet blir det tilbake en tynn harpiksfilm.

Uttrykket "murverk" omfatter formede gjenstander av sten, mørtel, puss, brent leire eller slam, betong og gips og overtrekk av de ovenfor angitte med vann hydraulisk og ikke-hydraulisk herdede materialer før eller etter oppføring av byggverk.

De i eksemplene angitte deler og prosenter er basert på vekt dersom intet annet er angitt.

Eksempel 1

(a) 84,9 deler vannfri methanol ble satt til en blanding av 89,7 deler metyltriklorsilan, 25,8 deler dimetyldiklorsilan og 35,5 deler n-propyltriklorsilan i 175 deler av den i handelen

vanlige blanding av de tre xylenisomerer, og blandingen ble oppvarmet i 4 timer under tilbakesløpsdestillering og derefter avkjølt til ca. 25°C. Blandingen ble nøytralisert ved dråpevis tilsetning av ca. 66 deler av en 25% natriummethylatopløsning i methanol slik at et indikatorpapir viste at en prøve hadde en pH av 4,0-4,5. Reaksjonsblandingen ble filtrert, hvorved det ble oppnådd et farveløst, klart filtrat.

2,5 deler zirkoniumtetraacetat ble satt til filtratet under omrøring, og blandingen ble oppvarmet i 2 timer under tilbakesløpsdestillering og avkjølt til 55°C, hvorefter 15,1 deler vann ble tilsatt og blandingen på ny oppvarmet i 2 timer til ca. 70°C under tilbakesløpsdestillering, hvorefter den ved hydrolyse dannede methylalkohol ble destillert av. Resten ble filtrert, hvorved det som filtrat ble oppnådd en klar og farveløs organopolysiloxanharpiksopløsning.

Denne oppløsning ble fortynnet med ligroin inntil 5 vekt% harpiksbestanddeler og anbragt på på forhånd rensede glassplater som derefter ble lagret i 48 timer ved 21-32°C og en relativ luftfuktighet av 50-90%. En vanddråpe ble derefter anbragt på den behandlede overflate på en vannrett flate av glassplatene, og den dannede kontaktvinkel ble målt ved anvendelse av et katetometer og et lite vinkelmåleapparat.

(b) De under (a) angitte trekk ble gjentatt, men med den forandring at 5,15 deler zirkoniumtetraacetat ble anvendt istedenfor 2,5 deler.

(c) De under (a) angitte trekk ble gjentatt, men med den forandring at 10,3 deler zirkoniumtetraacetat ble anvendt istedenfor 2,5 deler.

(V₁) For sammenlignings skyld ble de under (a) angitte trekk gjentatt, men med den forandring at intet zirkoniumtetraacetat ble anvendt.

(V₂) For ytterligere sammenligning ble de under (a) angitte trekk gjentatt, men med den forandring at ingen zirkoniumforbindelse ble tilsatt før hydrolysen av alkoxysilanene, men efter hydrolysen og før fortynningen med ligroin ble imidlertid 10,3 deler zirkoniumtetraacetat satt til hydrolysatet som derefter ble oppvarmet i 2 timer under tilbakesløpsdestillering. Resultatene er gjengitt i den følgende tabell:

TABELL

Forsøksbetegnelse	Zirkonium %	Kontaktvinkel, grader
(a)	0,46	87,0
(b)	0,95	90,3
(c)	1,90	104,4
(V ₁)	0	83,0
(V ₂)	1,90	77,2
ubehandlet glass	0	38,5

Eksempel 2

Den i eksempel 1 under (a) angitte fremgangsmåte ble gjentatt, men med den forandring at 20 deler zirkoniumtetraacetat ble anvendt istedenfor 2,5 deler. Kontaktvinkelen mellom en vann-dråpe og glassplatene var større enn 100° .

Eksempel 3

Betongterninger ble neddykket i 30 sekunder i en 5% ligroin-oppløsning fremstilt som angitt i eksempel 1 (c), og lagret i 48 timer ved $21-32^{\circ}\text{C}$ og en relativ fuktighet av 50-90%. Kontaktvinkelen var 121° .

For sammenlignings skyld ble betongterninger neddykket i den 5% ligroinoppløsning ifølge eksempel 1 (V₁). Kontaktvinkelen var 113° .

Eksempel 4

De i eksempel 1 (a) angitte trekk ble gjentatt, men med den forandring at 5 deler blyacetat ble anvendt istedenfor 2,5 deler zirkoniumtetraacetat. Betongterninger ble behandlet i den derved dannede oppløsning som beskrevet i eksempel 2. Kontaktvinkelen var 125° .

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte ved fremstilling av midler til hydrofobering av overflater, spesielt av murverk og glass, ved delvis hydrolyse av organoalkoxysilaner som er fremstilt ved omsetning av

A) organohalogensilaner med den generelle formel $R_m SiX_{4-m}$, hvori R betegner like eller forskjellige, eventuelt substituerte, hydrocarbongrupper, X betegner halogen, og m er 1 eller 2, med

B) énverdige alkoholer,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den delvise hydrolyse utføres ved tilsetning av den beregnede vannmengde efter at organoalkoxysilanene er blitt underkastet en 1-10 timers oppvarming under tilbakeløp med zirkonium- og/eller blyacetat i en mengde tilsvarende 0,25-4,5% metall, basert på vekten av organoalkoxysilanene, idet disse er beregnet som organohalogensilaner.