



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

248 583

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 14 06 85

(21) PV 4318-85

(51) Int. Cl.⁷

C 07 F 7/10,

C 08 K 5/54

(40) Zverejnené 17 07 86

(45) Vydané 01 01 89

(75)

Autor vynálezu

FLOROVICH STANISLAV ing.,

FORRÓ JURAJ ing.,

MARTIŠOVIČ JOZEF ing., TRNAVA

(54)

Modifikátory povrchových vlastností plnív

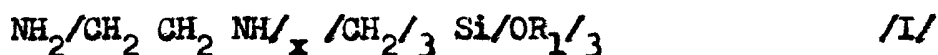
Popisujú sa kompozície na bázi silanov, vhodné k povrchovej úprave, hlavne sklenených vlákien so zlepšenou hydrolytickou stabilitou. Modifikátory sa skladajú z disilanov na bázi aduktov aminoalkyltrialkoxylanov a epoxidových živíc na báze dianu a samostatných monosilanov v hmotnostnom pomere 1 : 0,02 až 10.

Vynález sa týka modifikátorov povrchových vlastností plnív, hlavne sklenených vlákien na báze silanov.

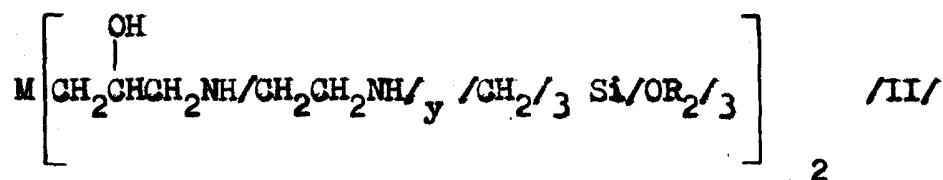
Modifikácia povrchových vlastností plnív, či už vo forme prášku, guľčiek a vlákien našla významné priemyselné uplatnenie. Týmto spôsobom upravené plnivá nielen zlepšujú svoje užitkové vlastnosti, ale nadobúdajú aj nové, čo rozširuje ich použitie pre rôzne aplikácie. K tomuto účelu je známe použitie rôznych zlúčenín od bežných mastných kyselín, izokyanátov, glycidylesteroch / Haro Hagen, Glasfaserverstärkte Kunststoffe, Springer Verlag, 1961 str.189 - 199; J.Kálal, Acta Polymerica 30, 1979/, komplexov chrómu /USA pat.č. 2 544-666, 2 611 718, 2 733 182, 3 787 326/, titanátov s rôznymi funkčnými skupinami /Monte S.J.Sugerman G., Theory and use of organotitanate coupling agents In: Proceedings of the 31 st. Ann. Conf. Reinforced Plastics Composites, Washington 1976 s. 6 - E/, fosfátov /USA pat.č. 3 344 107/. Aj keď je popísaný celý rad rôznych derivátov najväčšie priemyselné uplatnenie našli rôzne substituované trialkoxysilany / E.P. Plueddemann, J.Paint Technology 40 /1968/ 516/, ktorých aplikčné uplatnenie je rozširované ich vzájomnou kombináciou či kombináciou s ďalšími zlúčeninami. Z celej palety týchto zlúčenín majú významné uplatnenie aminoalkyltrialkoxysilany a polyaminoalkyltrialkoxysilany /USA pat.č. 3 560 543/. Pri štúdiu týchto modifikátorov bolo zistené pomocou izotopovej metódy, že vriaca voda, použitím ktorej sa simuluje urýchlené stárnutie, odstráni až 90 % týchto derivátov / Johanson O.K. a kol. J.Composites Materials 1 /1967/ 278 / a aj keď je problém hydrolytickej stability známy, nie je známe účinné riešenie tohto problému.

Pri štúdiu tohto problému sme zistili, že podstatné zlepšenie hydrolytickej stability sa dosiahne použitím modifikátorov podľa vynálezu.

Vynález popisuje modifikátory povrchových vlastností plnív, hlavne sklenených vlákien, na báze silanov. Podstata vynálezu spočíva v tom, že modifikátor sa skladá z monosilanov vzorca I



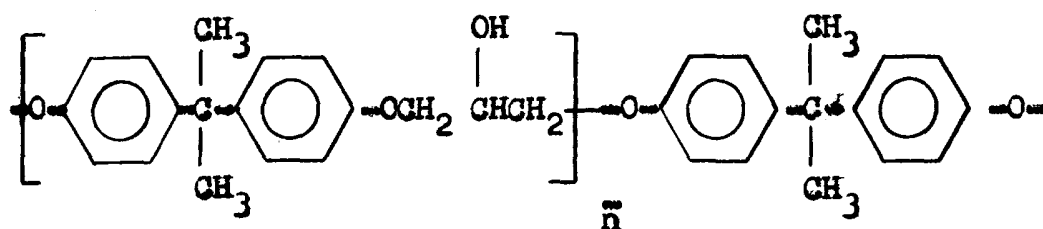
a z disilanov vzorca II



kde predstavuje

R_1, R_2 metyl alebo etyl

M zbytok o štruktúre



x, y celé číslo 0 alebo 1

$\bar{n}$ 0 až 2

v hmotnostnom pomere disilan : monosilan rovnajúcim sa 1 : 0,02 až 10.

Kompozície modifikátorov je možné pripraviť nasledovným spôsobom. Reakciou epoxidovej živice na báze diianu, s príslušným aminosilanom sa pripraví disilan, ktorý sa zmieša s monosilanom. V prípade potreby regulácie viskozity je možné kompozíciu nariediť riedidlom, pričom najväčší význam majú vo vode rozpustné organické rozpúšťadlá, hlavne alkoholy. Z dôvodu, že

adícia aminosilanu na oxiránový kruh živice prebieha už za normálnej teploty, je výhodné kompozície podľa vynálezu pripravovať tak, že reakcia sa uskutočňuje v nadbytku príslušného aminosilanu za vzniku disilanu.

Kompozície je možné na povrch plnív nanášať rôznymi spôsobmi, ktorých použitie je závislé hlavne od charakteru plniva a zariadenia používaného k úprave. Priemyselne má najväčší význam aplikácia modifikátorov vo forme roztokov v prchavých rozpúšťadlách a vo vode. Vodné kompozície je možné pripraviť neutralizáciou vo vode rozpustnými kyselinami s následnou hydrolýzou, prípadne v prítomnosti emulgátorov.

Modifikátory podľa vynálezu sa uplatnia prakticky vo všetkých aplikáciách známych z použitia samotných monosilanov. Oproti samotným monosilanom sa však podstatne zlepšuje hydrolytická stabilita a odolnosť plnív voči abrázii.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov, v ktorých zloženie je uvádzané v hmotnostnej koncentrácii.

Príklad 1

Do banky sa predložilo 150 g epoxidovej živice na báze dianu o obsahu epoxidových skupín 0,515 mol/ 100 g, viskozite pri 25°C 13 725 mPa.s a 3-aminopropyltriethoxysilan. Kompozícia sa udržiavala pri 50°C 1 h. Množstvo aminosilanu a vlastnosti kompozície sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1

kompozícia	aminosilan g	hmotnostný pomer disilan : monosilan	n_D^{20}
A	190	1 : 0,050	1,4998
B	200	1 : 0,077	1,4990
C	255	1 : 0,246	1,4885
D	315	1 : 0,431	1,4791

Kompozícia C sa použila na úpravu tkanín vo forme 1 % roztoku pripraveného hydrolýzou vo vode o pH 3,6 za použitia kyseliny octovej. Tkaniny po zmočení sa voľne predsušili 24 h a fixovali pri 105°C 4 h. Rovnakým spôsobom sa upravili aj tkaniny za použitia 3—aminopropyltriethoxysilanu. Hydrolytická stabilita sa určovala meraním pH po 2 h vare tkaniny o rozmeroch 150 x 250 mm v 200 ml vody. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

tkanina	aminosilan	kompozícia C
		pH
sklenená	7,98	7,20
polyesterová	8,72	7,05
polyamidová	8,62	7,04
polypropylénová	8,58	7,04

Príklad 2

Do banky sa predložilo 100 g 3-/2-aminoetyl/aminopropyltrimetoxysilanu a epoxidová živica podľa príkladu 1. Kompozícia sa udržiavala pri 40°C 1,5 h. Množstvo epoxidovej živice a vlastností a zloženie kompozícií je uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3

kompozícia	epoxidová živica g	hmotnostný pomer disilan : monosilan	n_D^{20}
E	30,0	1 : 1	1,4812
F	10,2	1 : 4	1,4570

Kompozície sa vyhodnotili rovnakým spôsobom ako v príklade 1 za použitia sklenej tkaniny. Rovnakým spôsobom sa vyhodnotil aj samotný 3-/2-aminoetyl/aminopropyltrimetoxysilan. Za použitia kompozície podľa vynálezu sa pohybovalo pH v rozmedzí 7,3 - 7,4 a pri použití samotného aminosilanu 8,1 - 8,3.

Príklad 3

Do banky sa predložilo 9 g epoxidovej živice na báze dianu o priemernej molekulovej hmotnosti 900 vo forme drte a 138,4g 3-aminopropyltriethoxysilanu. Kompozícia sa nechala stáť do druhého dna, cca 24 h pri normálnej teplote. Po tejto dobe bolo zistené, že živica zreagovala. Pripravený modifikátor o zložení disilan : monosilan, 1 : 10 a $n_D^{20} = 1,4292$ možno previesť do vodného roztoku postupom: K 10 hmot. d. modifikátora sa pridávajú 2 hmot. d. kyseliny octovej zriedenej s vodou v pomere 1 : 10 a 2 hmot. d. tenzidu na báze nonyl-fenolu oxyetylovaného 9 mólmi etylénoxidu a zriedi vodou na požadovanú koncentráciu.

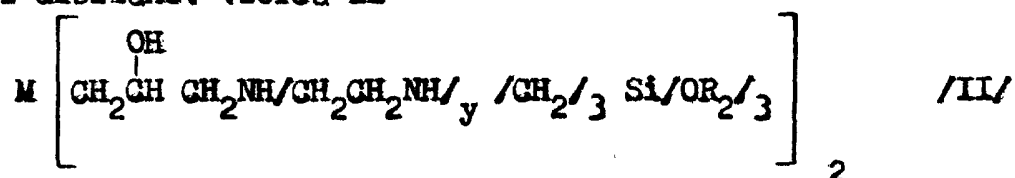
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

248 583

Modifikátory povrchových vlastností plnív, hlavne sklenných vlákien, na báze silanov, vyznačujúce sa tým, že sa skladajú z monosilanov vzorca I



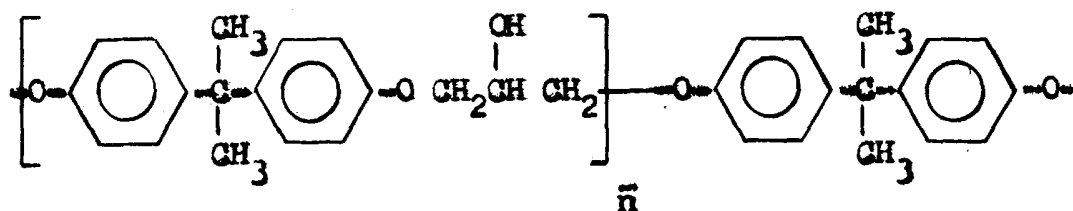
a z disilanov vzorca II



kde predstavuje

R_1, R_2 metyl alebo etyl

M zbytok o štruktúre



x, y celé číslo 0 alebo 1

$\bar{n}$ 0 až 2

v hmotnostnom pomere disilan : monosilan rovnajúcom sa

1 : 0,02 až 10.