

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

212015
(11) (B1)

[22] Prihlášené 07 07 80
[21] (PV 4817-80)

(51) Int. Cl.³
C 03 C 25/02

[40] Zverejnené 31 07 81

[45] Vydané 10 07 83

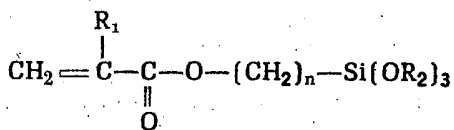
[75]

Autor vynálezu

FLOROVICH STANISLAV ing., FORRÓ JURAJ, TRNAVA

[54] Spôsob hydrolýzy akryloxyalkyltrialkoxysilanov

Vynález rieši problém prípravy stabilných vodných roztokov silanov hydrolýzou zlúčenín štruktúrneho vzorca



kde R_1 je atóm vodíka alebo metyl, R_2 je metyl alebo etyl a n celé číslo 1 až 3 napr.: 3-metakryloxypropyltrimetoxysilanu. Hydro-

lýza týchto zlúčenín sa prevádza za použitia dihydrofosforečnanu amónneho, sodného alebo draselného ako katalyzátora v množstve 0,04 až 5 mólov na 1 mól silanu. Rovnomerné rozptýlenie silanu je možné zlepšiť tým spôsobom, že voda obsahuje 0,02 až 2 % hmotnosti látok znižujúcich povrchové napätie vody, napr.: neiónové tenzidy.

Takto pripravené hydrolyzáty sú vhodné k formulácií tvrdých priamych latexových lubrikácií na úpravu sklenených vlákien.

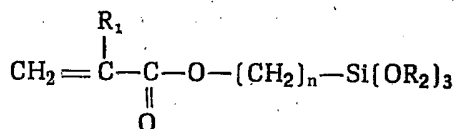
Vynález sa týka spôsobu hydrolýzy akryloxyalkyltrialkoxysilanov.

Za účelom zlepšenia adhézie plastov k rôznym anorganickým substrátom, či už vo forme vlákien, guľčiek, fólií, drte, tkanín a pod., sa prevádza úprava fázového rozhrania rôznymi väzbovými prostriedkami, tiež nazývanými promótorami adhézie. Priemyselne je najpoužívanejší spôsob aplikovať promótor adhézie 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.

Ako promótor adhézie, zvlášť pre nenasýtené polyesterové živice sa používajú rôzne akryloxyalkyltrialkoxysilany. Tieto sa pri formulácii lubrikácií, pojidiel a pod. na báze vody prevádzajú hydrolýzou na vo vode rozpustné silanoly, najčastejšie za katalytického účinku vo vode rozpustných organických kyselín, hlavne kyseliny octovej (Noll W.: Chemie und Technologie der Silikone, Verlag Chemie 1968). Aj keď sú známe skutočnosti, že celý rad silanolov, zvlášť silantriolov sa vyznačuje malou stálosťou, venovala sa tomuto problému len malá pozornosť pri aplikáciách promótorov adhézie.

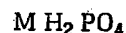
Nevýhody spojené s prítomnosťou známych homogenných katalyzátorov odstránilo riešenie podľa ČS aut. osv. č. 183 491, ktoré používa heterogénny katalyzátor, vymieňač iónov a hydrolýzu uskutočňuje v jednofázovom systéme za použitia organických vo vode rozpustných rozpúšťadiel. Určitá nevýhoda tohto spôsobu spočíva v tom, že silanové hydrolyzáty často spôsobujú pri formulácii niektorých vodných latexových kompozícií ich koaguláciu, vplyvom organických rozpúšťadiel použitých pri hydrolýze silanov. Pokrok oproti týmto známym postupom priniesla aplikácia promótorov adhézie vo forme emulzií, ktoré sú popísané v ČS aut. osv. č. 187 720 a 195 225. Pri použití týchto emulzií síce sa odstráni koagulácia latexov, no tiež nemajú univerzálne použitie. Zistili sme, že prítomnosť epoxidových živíc ako aj esterov kyseliny ftalovej, ktoré sa používajú pri príprave uvedených emulzií, spolu s nenasýtenými trialkoxysilanmi zvyšuje flexibilitu latexovej povrchovej úpravy používanej k úprave sklenených vlákien. Aj keď táto vlastnosť je vítaná pre celý rad aplikácií sklenených vlákien, nie sú vhodné tieto emulzie k príprave tzv. tvrdých priamych lubrikácií. Popísané nevýhody týchto riešení sa odstraňuje spôsobom podľa vynálezu.

Vynález popisuje spôsob hydrolýzy akryloxyalkyltrialkoxysilanov obecného vzorca



kde R_1 je atóm vodíka alebo metyl, R_2 je metyl alebo etyl a n celé číslo 1 až 3. Pod-

stata vynálezu spočíva v tom, že hydrolýza sa uskutočňuje vo vode v prítomnosti dihydrofosforečnanov obecného vzorca



kde M je NH_4 , Na alebo K , v množstve najmenej 0,04 až 5 mólov dihydrofosforečnanu na 1 mól silanu.

Hydrolýza sa môže uskutočňovať v rôznych zariadeniach, ktoré sú vybavené miešadlami, v mixéroch, koloidných mlynch a pod. V prípade zariadení s nízko obrátkovými miešadlami alebo použitia zariadení s miestami, kde dochádza k obmedzenej cirkulácii pri miešaní je možné doceliť rovnomerné rozloženie emulzie silanu pridaním do vody rôznych látok, ktoré znižujú povrchové napätie vody v množstve 0,02 až 2 % hmotnosti. K tomuto účelu je možné použiť širokú paletu známych tenzidov. Sú to hlavne rôzne alkylpolyglykolétery, kopolyméry na báze etylénoxidu a propylénoxidu, sorbitolové estery a ich polyoxyetylénové deriváty a pod., ktoré v prípade úpravy sklenených vlákien plnia v lubrikáciách aj funkciu mazadla. Týmto spôsobom sa zväčší vstýčná plocha silanu, vytvorením jemnej emulzie s vodou a katalyzátorom, čo sa prejavuje zvýšenou rýchlosťou hydrolýzy.

Silanové hydrolyzáty podľa vynálezu je možné použiť k formulácii tvrdých priamych latexových lubrikácií na úpravu sklenených vlákien. Ich použitím sa zároveň zvýši stabilita vodných roztokov silanov, ktorá umožňuje pripravovať väčšie jednorázové množstvá lubrikačných kompozícií a znižovať koncentrácie promótorov adhézie, čo má význam nielen ekonomický, ale aj hygienický, pretože pracovníci v prípade úpravy vlákien prichádzajú do priameho kontaktu s lubrikačnými kompozíciami. Zvlášť výhodné je ich použiť pri príprave lubrikácií, ktoré obsahujú ako väzbový prostriedok okrem nenasýtených silanov aj aminosilany. Pri použití sa docielia lepšie mechanické vlastnosti laminátov než pri použití kyseliny octovej ako katalyzátora, ktorá pri vypaľovaní vlákien reaguje s aminosilanom na príslušný amid, v dôsledku čoho sa znižuje jeho reaktivita.

Okrem týchto aplikácií je možné silanové hydrolyzáty použiť k úprave rôznych práškových plnív pre výstuž plastov, hlavne pre nenasýtené polyesterové živice napr. pri formulácii prepregových kompozícií.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov.

Príklad 1:

V 200 ml vody sa rozpustilo 1 g povrchovoaktívnej látky na báze oxyetylovaného nonylfenolu s 9 mólmí etylénoxidu a dihydrofosforečnan amónny. K tomuto roztoku sa za miešania pridal 5 g 3-metakryloxypropyltrimetoxysilanu. Množstvo dihydrofosforečnanu amónneho a čas hydrolýzy v minútach sú uvedené v tabuľke.

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (g)	hydrolýza (min)
0,1	20
0,3	15
0,5	10
2,3	5
4,6	5
7,0	5
10,0	5

Hydrolýza silanu za rovnakých podmienok bez prítomnosti katalyzátora neprebehla ani za 2 hodiny. Pripravené roztoky silanov sú stabilné a vypadávanie aglomerátov polysiloxanu nebolo pozorované ani po 20 hodinách. Spôsob hydrolýzy sa použil k príprave lubrikácie uvedenej v tabuľke.

Lubrikácia	A	B	C (% hmot.)
polyvinylacetátová disperzia (50 %)	6	6	6
3-metakryloxypropyltrimetoxysilan	0,2	0,2	0,2
dihydrofosforečnan amónny	0,1	0	0
dibutylftalát	0	0,2	0
epoxidová živica	0	0	0,2
emulgátor	0	0,05	0,05
chlorid lítny	0,2	0,2	0,2
mazadlo, aminoamid	0,05	0,05	0,05
voda	—	—	do 100 %

Lubrikácia B sa pripravila postupom podľa ČS aut. osv. č. 195 225 a lubrikácia C podľa ČS aut. osv. č. 187 720. Pripravené lubriká-

cie A, B, C sa použili k úprave skleneného vlákna o priemere 15 mikrometrov priamo po výstupe z platinovej plecky. Upravené vlákna sa po 24 h predušovaní vypaľovali po dobu 4 h pri teplote 125 °C. Tuhosť vlákna, ktorá je charakterizovaná jeho previsom, bola pri použití lubrikácie A 13,5 cm, B 12,5 cm a C 12 cm.

Príklad 2:

V 200 ml vody sa rozpustili 3 g dihydrofosforečnanu amónneho. K roztoku sa za miešania pridalo 5 g 3-akryloxypropyltrimetoxysilanu. Hydrolýza prebehla za 15 minút.

Príklad 3:

Podobne ako v príklade 1, len sa použil ako katalyzátor dihydrofosforečnan draselný v množstve 3 g. Hydrolýza prebehla za 30 minút.

Príklad 4:

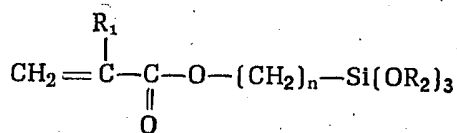
Podobne ako v príklade 1, len sa použil ako katalyzátor dihydrofosforečnan sodný v množstve 3 g. Hydrolýza prebehla za 30 minút.

Príklad 5:

V 200 ml vody sa rozpustil 1 g povrchovo aktívnej látky pripravenej reakciou 85 mólov propylénnoxidu na 1 mól trimetylolpropánu s následnou adíciou 36 mólov etylénnoxidu [hydroxylové číslo 40 mg KOH (g)]. K roztoku sa pridal dihydrofosforečnan amónny, 3 g a 5 g metakryloxymetyltrimetoxysilanu. Hydrolýza prebehla za 20 minút.

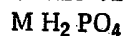
PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob hydrolýzy akryloxyalkyltrialkoxy-silanov obecného vzorca



kde R_1 je atóm vodíka alebo metyl, R_2 je metyl alebo etyl a n celé číslo 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že sa hydrolýza usku-

točňuje vo vode v prítomnosti dihydrofosforečnanov obecného vzorca



kde M je NH_4 , Na alebo K, v množstve 0,04 až 5 mólov dihydrofosforečnanu na 1 mól silanu.

2. Spôsob hydrolýzy podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že voda obsahuje látky znižujúce povrchové napätie vody, s výhodou neiónovej tenzidy v množstve 0,02 až 2 % hmotnosti.